

UNIVERSITÉ DE PARIS

ANNÉE 1927-1928

FACULTÉ DE PHARMACIE

N°

Recherches sur le Dosage du Glucose EN PRÉSENCE DE PROTIDES

APPLICATION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE
des Farines, des Pains et des Pains de Régime

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 22 Décembre 1927

PAR

GILBERT BOYELDIEU

PHARMACIEN

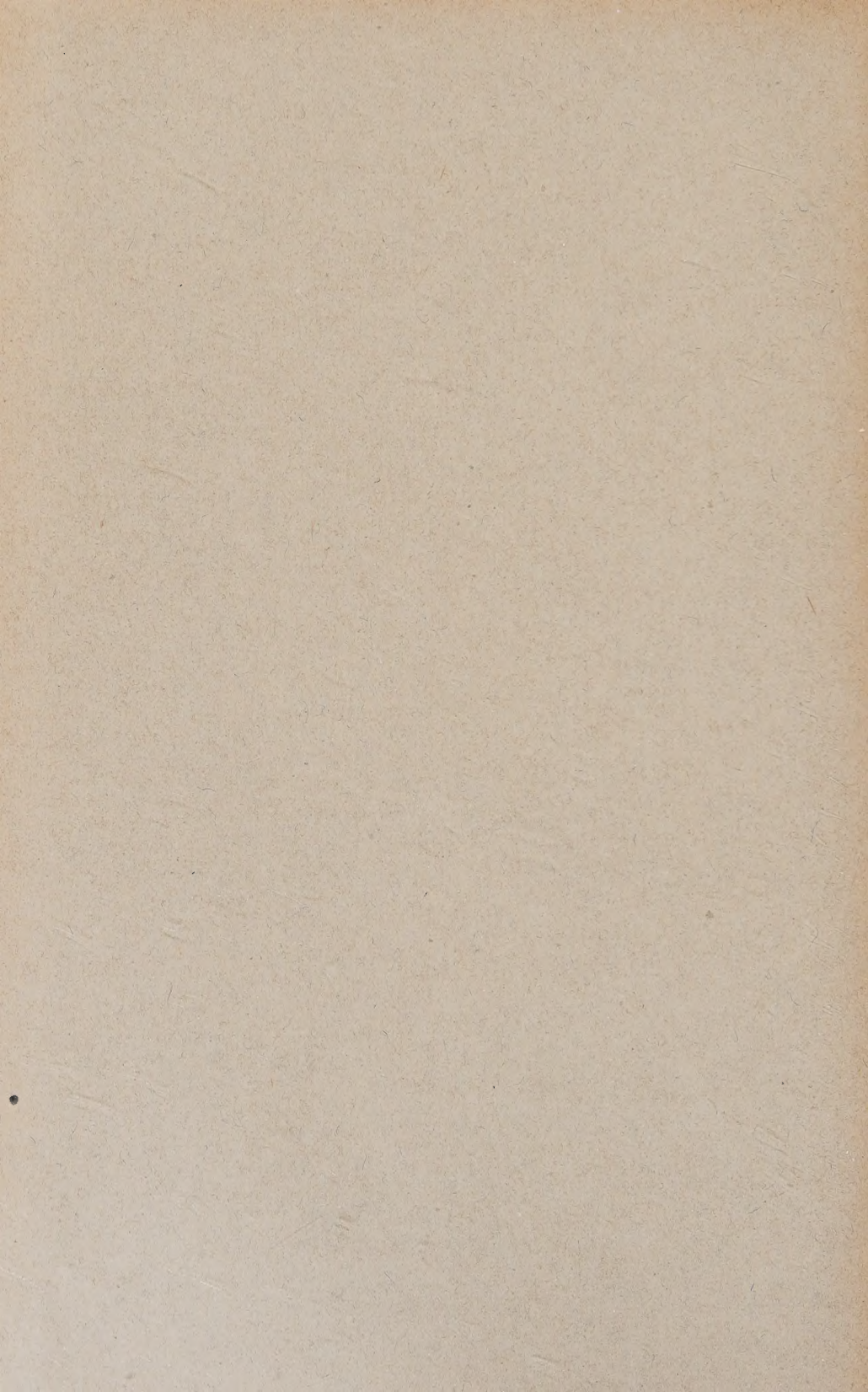
ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

JURY

MM. GRIMBERT, *Président.*
GUÉRIN, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

AMIENS — IMPRIMERIE YVERT & C^{ie}

1927



UNIVERSITÉ DE PARIS

ANNÉE 1927-1928

FACULTÉ DE PHARMACIE

N°

Recherches sur le Dosage du Glucose EN PRÉSENCE DE PROTIDES

APPLICATION A L'ÉTUDE ANALYTIQUE
des Farines, des Pains et des Pains de Régime

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 22 Décembre 1927

PAR

GILBERT BOYELDIEU

PHARMACIEN

ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS

JURY { MM. GRIMBERT, *Président.*
GUÉRIN, *Professeur.*
PICON, *Agrégé.*

AMIENS — IMPRIMERIE YVERT & C^{ie}

1927

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I. Chimie minérale.
RADAIS, O. ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbolo
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I.. Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I. Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, ✱, ☉ I. Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☉ I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
DELÉPINE, O. ✱, ☉ I. Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☉ I. Toxicologie.
BOUGAULT, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
P. GUÉRIN, ✱, ☉ I. Botanique générale.
TASSILLY, ✱, ☉ I. Physique.

Doyens honoraires : MM. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I. et H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires: MM. MOUREU, G.O. ✱, ☉ I. et A.VILLIERS, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. DAMIENS, ✱, ☉ I. Minéralogie.
M. HONNORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☉ I.	MM. LAUNOY, ✱, ☉ A.	MM. PICON, ☉ I.
DAMIENS, ✱, ☉ A.	HÉRISSEY, ✱, ☉ I.	FABRE, ☉ A.
LUTZ, ✱, ☉ I.	DELABY.	MASCRÉ, ☉ I.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I. Chimie générale.
COUSIN, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
SOUEGES, ☉ I. Micrographie.
LEROUX, ☉ I. Physique.
DEVAL, ☉ I. Microbiologie.
N..... Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en chef : M. BEAULIEUX, ☉ I.

A MON PÈRE,

qui fut mon premier maître en pharmacie,

et

A MA MÈRE,

en témoignage de la piété et de l'affection filiales
que je leur porte à tous les deux.

A MA FEMME,

A MA FAMILLE et A MES AMIS.

A la Mémoire du Docteur ALBERT RICHAUD,

Professeur de Pharmacologie à la Faculté de Médecine,
Pharmacien-Chef de l'Hôpital de la Charité,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

A M. le Professeur GRIMBERT,

Membre de l'Académie de Médecine,
Pharmacien en Chef Honoraire des Hôpitaux de Paris,
Chevalier de la Légion d'Honneur.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

AVANT-PROPOS

Avant de commencer l'exposé de cette étude, qu'il me soit permis de consacrer une pieuse pensée à la mémoire du Professeur RICHAUD.

C'est sous la direction de ce maître regretté que j'ai eu l'honneur de passer deux années d'Internat à l'Hôpital de la Charité.

D'accord avec le Professeur GRIMBERT, il se proposait de me faire poursuivre les travaux qui devaient me conduire au Doctorat en Pharmacie.

La maladie qui l'a terrassé, et la mort qui l'a prématurément emporté à l'affection de tous ceux qui l'ont approché, l'ont empêché de réaliser ce projet.

J'ai tenu à évoquer son souvenir dès la première page de ce travail pour exprimer, après tant d'autres, les sentiments d'admiration et d'affection que savait exciter chez chacun ce savant regretté et ce grand honnête homme.

Qu'il me soit permis, maintenant, de remercier tout spécialement M. le Professeur GRIMBERT, qui a bien voulu me recueillir dans son laboratoire et sur les indications de qui fut entreprise cette thèse dont il m'a fait l'honneur de présider la soutenance.

Mes remerciements iront ensuite à M. Paul FLEURY, Pharmacien Chef des Asiles de la Seine, Chef du Laboratoire de Chimie Biologique à la Faculté de Pharmacie ; sa sollicitude et sa science bienveillante et éclairée se sont attachées à me faire mener à bien ce modeste travail.

Je veux aussi témoigner mes remerciements :

A M. P. GUÉRIN, Professeur à la Faculté de Pharmacie, Professeur à l'Institut Agronomique, qui m'a fait l'honneur d'accepter le rôle d'assesseur dans mon jury de thèse en témoignage de l'amitié qu'il porte à mon Père.

A M. M. PICON, Pharmacien Chef des Hôpitaux de Paris, Professeur agrégé à la Faculté de Pharmacie, qui a bien voulu faire partie de mon jury de thèse en souvenir de mes deux premières années d'internat passées à l'Hôpital Andral, sous son affectueuse direction.

Enfin, au Docteur MAHEU, de la Faculté de Pharmacie, Expert au Laboratoire Central des Fraudes, qui a bien voulu, avec son obligeance coutumière, mettre sa science à ma disposition pour la partie micrographique de ce travail.

INTRODUCTION

M. le Professeur GRIMBERT, qui nous a suggéré l'idée de ce travail, nous a fait remarquer qu'on prescrivait habituellement — et d'une façon tout empirique — aux diabétiques, de ne consommer que la croûte du pain et de proscrire la mie de leur alimentation.

Il convenait donc d'étudier si cette interdiction était justifiée par l'analyse isolée de chacun des deux éléments constitutifs du pain, séparés grossièrement au couteau, pour se placer dans les conditions habituelles réalisées par les malades.

Le but que nous nous sommes proposé dans ce travail est double :

a) Etude analytique du pain ordinaire pour établir s'il existe une différence entre la composition de la croûte et celle de la mie.

b) Etude analytique des pains de régime. — Leur différence de composition d'avec les pains de consommation courante.

Mais il nous est apparu qu'il était nécessaire, avant d'exposer une simple série de dosage comparatifs, d'étudier avec soin les procédés de détermination habituellement employés en analyse et de voir s'il y avait lieu d'y apporter quelques modifications afin d'obtenir des résultats aussi constants que possible.

Nos efforts se sont portés principalement sur le dosage des substances saccharifiables et accessoirement sur la détermination de l'azote total.

Le plan de ce travail peut donc se résumer ainsi :

La *Première partie* comprendra l'exposé des méthodes de dosage utilisées pour la détermination :

1^o Des substances réductrices.

2^o De dosage de l'azote total.

Dans la *deuxième partie* :

1^o Nous étudierons les procédés de défécation les plus parfaits pour assurer, en présence de protides, le maximum de pureté en substance réductrice des liqueurs analysées. A ce chapitre se trouve évidemment mêlée d'une façon intime l'étude des conditions optima de l'hydrolyse de l'amidon pour assurer sa transformation totale en glucose, avec pour corollaire l'établissement des conditions optima de concentration en substance à doser.

2^o Nous appliquerons les techniques exposées dans la première partie, à l'étude du dosage du glucose dans différents milieux. Puis, en procédant par degrés, nous passerons en revue des cas de plus en plus complexes de liqueurs dans lesquelles on se propose de doser le glucose, d'abord surajouté, puis obtenu par hydrolyse des matières amylacées.

La *troisième partie* comprendra :

1^o L'étude comparative du pouvoir réducteur et du pouvoir rotatoire des liqueurs d'hydrolyse des farines et des pains de consommation courante. — Détermination de l'analyse centésimale de ces substances.

2^o Conclusions d'ensemble d'ordre analytique concernant la défécation, l'hydrolyse de l'amidon — avec discussion des résultats appliqués à l'examen des pains.

Dans la *quatrième partie*, nous aborderons :

1^o L'étude des pains spéciaux vendus dans le commerce comme pains de régime *spécifiques* pour les diabétiques (pains d'amandes).

2^o L'étude des pains plus anciennement connus dont la base principale est constituée par le gluten.

3^o Conclusions générales.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE

des Méthodes d'analyse qui seront appliquées au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER.

Etablissement des Procédés de Dosage du Glucose.

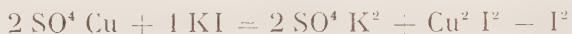
Eu égard à la complexité de la composition des liqueurs dans lesquelles nous nous proposons de doser le glucose, il importe de procéder simultanément à deux séries de dosages, l'une *physique* — et nous employons la méthode polarimétrique habituelle sur laquelle nous n'insisterons pas — l'autre *chimique*, basée sur la réduction — et notre choix s'est fixé sur la méthode de LEHMANN au sulfocyanure, que MM. FLEURY et BOUTOT ont étudiée et mise au point.

Nous avons, en effet, éliminé immédiatement le procédé direct de dosage des substances réductrices par la liqueur de Fehling titrée à cause de la grande difficulté du virage qui entraîne des différences de plusieurs dixièmes de centimètres cubes de liqueur à doser et qui conditionne par là même, des écarts beaucoup trop considérables entre les résultats.

Nous avons, d'autre part, renoncé à la méthode de BERTRAND; celle que nous lui avons préférée fournit des résultats d'une aussi grande précision et s'adapte mieux aux exigences de dosages en série.

PRINCIPE DE LA MÉTHODE DE LEHMANN.

Quand on verse dans une solution acide d'un sel cuivrique (par exemple du sulfate de cuivre) de l'iodure de potassium, il se forme de l'iodure cuivreux et de l'iode est libéré suivant l'équation :



De sorte qu'en titrant l'iode libéré par une solution d'hyposulfite de soude, on peut connaître la teneur en cuivre de la solution cuivrique.

Il importe de stabiliser l'iodure cuivreux qui, comme on sait, s'oxyde facilement à l'air, en libérant de l'iode. L'expérience montre que ce but peut être atteint par addition d'une quantité suffisante de sulfocyanure de potassium d'où l'emploi de ce corps dans la technique décrite ci-après.

Ce sulfocyanate joue un deuxième rôle qui est celui de remplacer l'excès d'iodure pour déplacer l'équilibre dans le sens d'une libération d'iode.

Si l'on fait un tel dosage avant et après la réduction, on a, par différence, la quantité de cuivre réduit, et, par suite, en se reportant à la table de correspondance établie par G. BERTRAND, la proportion de sucre réducteur.

TECHNIQUE.

Nous avons adopté la technique proposée par FLEURY et BOUTOT et que nous résumons ici.

A. — *Réactifs nécessaires.*

1^o Liqueur cupro-alkaline en 2 solutions. (1)

2^o Solution d'iodure de potassium à 20%.

3^o Solution d'acide sulfurique à 20% (en volumes).

4^o Solution de sulfocyanure de potassium à 20%.

5^o Solution d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$ (soit à 24 g. 798

par litre) additionnée de 0 g. 10 de carbonate de soude pour assurer sa conservation.

6^o Solution d'amidon soluble à 1% (additionnée de 0 gr. 10 d'iodure mercurique par litre).

B. — *Mode opératoire.*

Il comporte deux parties :

1^o Dosage du cuivre total contenu dans 10 cm³ de liqueur cuivrique.

2^o Réduction et dosage du cuivre non réduit.

(1)	SOLUTION A.	{	Sulfate de cuivre cristallisé	40 g.
			Eau distillée q. s. pour.	1000 cm ³
SOLUTION B.	{	Tartrate double de sodium et de potassium, (sel de seignette).		200 g.
		Soude pure en plaques.		150 g.
		Eau distillée q. s. pour.		1000 cm ³

1° *Dosage du cuivre total.* — Dans une fiole d'Ehrlenmeyer en Pyrex de 125 à 150 cm³, on verse :

10 cm³ très exactement mesurés de la solution A de BERTRAND.

10 cm³ de solution B.

20 cm³ d'eau distillée.

pour obtenir un volume total de 40 cm³.

On agite pour mélanger.

Le ballon est plongé jusqu'au col dans un bain-marie bouillant muni d'un faux rond perforé, où il est maintenu immobile par une rondelle de plomb.

Après dix minutes d'ébullition, on le retire et on le porte, sans agiter, dans un récipient contenant de l'eau froide et où on le maintient pendant une dizaine de minutes pour abaisser sa température au voisinage de celle du laboratoire.

Les réactifs suivants ayant été mesurés à l'avance dans trois éprouvettes, on les verse immédiatement et dans l'ordre :

a) 15 cm³ de solution d'acide sulfurique additionnés de 1 cm³, de solution d'iodure de potassium.

b) 10 cm³ de solution de sulfocyanure de potassium.

c) 10 cm³ de solution d'amidon.

De l'iode se dégage que l'on titre au moyen de la solution d'hyposulfite $\frac{N}{10}$.

Malgré la teinte rose due aux traces de fer, le virage est net et une goutte d'hyposulfite suffit à faire passer la coloration du bleu violacé au rose lilas.

Soit N le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite employés. Ce nombre est fixe pour une même solution cuivrique, de sorte que l'on n'a pas besoin de répéter chaque fois cette première partie du dosage.

2° *Réduction et dosage du cuivre non réduit.* — Dans un Ehrlenmeyer en Pyrex de même capacité que précédemment, on verse :

10 cm³ de solution A de BERTRAND exactement mesurés.

10 cm³ de solution B de BERTRAND.

20 cm³ de liqueur sucrée à doser renfermant moins de 50 milligrammes de glucose. Si le volume dont on dispose est inférieur à 20 cm³, on complète avec de l'eau distillée. On agite pour mélanger et on procède comme dans l'essai précédent.

On titre de même par l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$ l'iode

dégagé, soit n le nombre de cm³ d'hyposulfite employés :

$N - n$ représentera le nombre de cm³ d'hyposulfite $\frac{N}{10}$ correspondant au cuivre réduit.

La table de GUILLAUMIN établie pour une solution de Mn 0⁴ K est utilisable pour la solution d'hyposulfite.

Exemple : Si, dans le dosage du cuivre total, nous avons employé 16 cm³, 4 d'hyposulfite $\frac{N}{10}$ et dans le dosage du

cuivre après réduction 4 cm³, 7 d'hyposulfite, la différence $N - n$ sera égale à $16,4 - 4,7 = 11$ cm³, 7.

En nous reportant à la table de GUILLAUMIN, que nous donnons ci-dessous, nous voyons que cette quantité correspond à 39 cm³, 23 de glucose dans la prise d'essai.

NOTE. — La table dressée par Ch. O. GUILLAUMIN a été publiée dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. 22, 1920, p. 333. Les calculs ont été faits pour une solution $\frac{N}{30}$ d'hypo-

sulfite de soude. Nous donnons ci-dessous une table calculée d'après l'originale et valable pour les solutions N .

TABLE (1) POUR LE CALCUL DU GLUCOSE DANS LA PRISE D'ESSAI.

Centimètres cubes d'hyposulfite $\frac{N}{10}$ utilisés.	Glucose anhydre en milligrammes correspondant.	Milligrammes de glu- cose à ajouter pour chaque dixième de cm ³ intermédiaire.
1	2.80	
2	5.93	0.31
3	9.10	0.32
4	12.30	0.32
5	15.55	0.32
6	18.90	0.33
7	22.30	0.34
8	25.74	0.34
9	29.25	0.35
10	32.86	0.36
11	36.58	0.37
12	40.39	0.38
13	44.29	0.39
14	48.31	0.40

QUÉLQUES MODIFICATIONS APPORTÉES A LA MÉTHODE.

Nous avons cependant modifié légèrement la technique donnée par BOUTOT, en ce qui concerne le temps de chauffe, l'acidité de la liqueur et le mode d'affusion des réactifs.

a) Temps de chauffe. — Si le séjour de 7 minutes au bain-marie bouillant est suffisant lorsqu'il s'agit de solution de glucose rigoureusement pur, il nous a paru insuffisant lorsqu'on opérerait sur des liqueurs d'hydrolyse de pain.

(1) Ce tableau est tiré des fiches de manipulations des Travaux Pratiques complémentaires de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie, et rédigées par M. P. FLEURY.

Nous avons donc porté à 10 minutes le temps de chauffe de la solution. Lorsque nous ne chauffons que 7 minutes, nous avons des résultats un peu irréguliers ; par contre, un chauffage de 12 à 15 minutes ne nous donnait pas de changement comparativement au chiffre obtenu après 10 minutes de chauffe.

b) Refroidissement. — Il importe d'apporter au refroidissement autant de soin qu'au chauffage. Pendant toute la durée de la réduction au bain-marie bouillant, la fiole doit être maintenue dans une position verticale et il faut s'abstenir de toute agitation ; de même, pendant la durée du refroidissement, il faut maintenir la fiole verticale et immobile avec une rondelle de plomb afin que le précipité d'oxydure de cuivre ne vienne pas à se trouver au contact de l'air, ce qui, dans le liquide encore chaud, favoriserait son oxydation et troublerait le résultat final.

c) Acidité du milieu. — Nous savons que le rôle de l'acide sulfurique facilite la réaction de KI sur $SO_4^{+} Cu$. On insiste sur la nécessité d'employer un *grand excès* d'acide. Or, nous avons porté le volume d'acide sulfurique à 20% de 10 cm³ à 15 cm³ pour être plus certain de la réaction fortement acide du mélange. La réaction n'a pas lieu, en effet, en milieu alcalin et elle est considérablement ralentie en milieu faiblement acide (Maquenne).

d) Affusion des réactifs. — En ce qui concerne l'affusion des réactifs, les auteurs qui se sont occupés successivement de la méthode ont insisté sur la nécessité de verser les réactifs *à la suite et immédiatement* les uns après les autres, afin que le sulfocyanure bloque rapidement la réaction et empêche les réactions secondaires de se développer qui troubleraient les résultats (BOUTOT).

Pour limiter encore le temps qui s'écoule entre l'affusion de deux réactifs consécutifs, nous préparons à l'avance une éprouvette contenant les 15 cm³ d'acide sulfurique à 20% additionnés de 1 cm³, 5 de la solution d'iodure de potassium. Les deux premiers réactifs sont donc versés simultanément et le sulfocyanure est ajouté sans retard.

Enfin, en ce qui concerne la solution indicatrice d'amidon, nous prenons la précaution d'en ajouter exactement 10 cm³ mesurés à l'éprouvette afin d'opérer toujours dans les mêmes conditions, avec toujours les mêmes volumes de réactifs introduits dans le dosage.

De la sorte, la couleur du virage est toujours identique et la fiole qui nous a servi au dosage du cuivre total sert alors de point de comparaison pour lire le virage des dosages ultérieurs.

e) Correction. — D'autre part, au cours de séries de dosages comparatifs effectuées pour bien avoir la méthode en mains, et pour la vérifier à notre usage, nous avons constaté certains écarts que nous avons fait disparaître en apportant une correction à nos lectures.

Nous augmentons N de 0 cm³, 1.

Donnons un exemple pour fixer les idées :

N déterminé expérimentalement égale 16 cm³, 8 d'hypo-sulfite de soude N.

10

Nous avons préparé une solution de glucose à 3% dont nous avons vérifié le titre au polarimètre.

$d = + 3^{\circ} 8'$ soit 2.976 % — erreur de — 0.8 %.

Etude de la réduction. — Nous avons dilué cette solution dans les conditions nécessaires pour opérer sur une prise d'essai comprise entre 10 et 45 milligrammes de glucose.

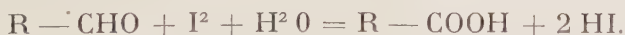
Solution de glucose à 3%. . . 5 cm³

Eau distillée q. s. pour . . . 100 —

	cm ³ de S ² O ³ Na ²	sans correction			avec correction		
		S ² O ³ Na ²	Glucose en mg.	Erreur	S ² O ³ Na ²	Glucose en mg.	Erreur
Dosage du cuivre total . . .	16.8						
— sur 20 cm ³ (0g02976)	7.6	9.2	29.94	—0.18	9.3	30.29	+0.98
— — 10 cm ³ (0.01488)	12.1	4.7	14.56	—2.9	4.8	14.89	—0.73

Méthode de Pauchard. — Disons enfin un mot de la méthode de BOUGAULT, PAUCHARD, à laquelle nous aurons l'occasion de faire appel deux ou trois fois seulement à titre de contrôle, n'ayant pas pu généraliser son emploi à cause des résultats aberrants qu'elle donne dès qu'on essaie de l'appliquer à des liqueurs de défécation contenant des substances complexes plus ou moins bien éliminées comme nous aurons l'occasion de le montrer dans la suite.

Principe. — Elle est basée sur la propriété que possède l'iode de transformer la fonction aldéhyde des sucres en fonction acide, avec formation d'acide iodhydrique. Elle repose sur l'équation :



Technique. — On mesure dans un gros tube à essai (tube à glucose) 5 cm³ de la solution à environ 1% de sucre à doser. On ajoute 10 cm³ de solution N d'iode. On place le tube dans

10

la glace fondante contenue dans un vase de d'Arsonval et on laisse un temps suffisant pour que la température du mélange s'abaisse environ à + 1°.

On ajoute 10 cm³ d'une solution de carbonate de soude pur cristallisé à 15% préalablement refroidie pour éviter toute élévation de température et, par conséquent, toute réaction secondaire.

On laisse en contact à cette température pendant 2 h. 30 au minimum pour être certain que l'oxydation est complète. Acidifier ensuite avec 10 cc. d'une solution d'acide chlorhydrique à 15% d'HCl off. environ. Doscr l'excès d'iode avec une solution d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$. Calculer ensuite la

quantité de sucre d'après la quantité d'iode absorbée sans faire de correction, et en se basant sur l'équation indiquée ci-dessus.

CHAPITRE II.

Du dosage de l'Azote.

La méthode du dosage du glucose étant choisie et bien établie, il importe, avant d'aborder le problème de la défécation, de dire un mot du dosage de l'azote.

En effet, dans l'étude analytique d'éléments si complexes, le dosage de l'azote sera, en quelque sorte, le critérium de la défécation. C'est, grâce aux résultats fournis par ce dosage, que nous pourrons nous rendre compte du sort des matières protéiques au cours de leur élimination par les différents réactifs, et c'est grâce à eux que nous pourrons établir notre méthode d'analyse.

Rappelons brièvement qu'au cours de ce dosage, la destruction des matières organiques et la transformation de leur azote en sulfate d'ammoniaque ne sont obtenues dans les temps les plus courts, ni par l'intermédiaire de catalyseurs, ni par des oxydants, mais que la condition essentielle à réaliser c'est d'ajouter à la réaction un élévateur de température.

Nous référant aux travaux antérieurs de P. FLEURY et H. LEVALTIER, nous avons adopté l'addition de sulfate neutre de potassium à l'acide sulfurique qui sert à la destruction.

En ce qui concerne l'addition d'acide phosphorique préconisée par ces auteurs, nous n'avons pas cru devoir la retenir, car elle a l'inconvénient de provoquer l'attaque des récipients et dans ce cas particulier, cet inconvénient n'est pas compensé par un gain suffisant dans la vitesse de destruction, et par un chiffre plus élevé en ce qui concerne l'azote.

Technique. — Nous employons une semi-micro méthode et il est avantageux de n'opérer de destructions que sur un poids sec de substance pesant 100 milligrammes environ.

La prise d'essai est versée dans un matras de Kjeldahl en verre Pyrex. On y ajoute 5 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé et 2 g. 50 de sulfate neutre de Potasse pur.

Une perle de verre régularise l'ébullition de l'acide. Vingt minutes de chauffe au total suffisent en général à obtenir la liqueur incolore propre au dosage de l'azote.

L'azote est dosé par entraînement de l'ammoniaque à la vapeur d'eau dans l'appareil que PREGL a décrit dans son traité de micro-analyse et présente sur les appareils de SCHLESSING, d'AUBIN et de DELATTRE, l'avantage d'une extrême rapidité dans la distillation de l'ammoniaque.

La liqueur acide de sulfate d'ammoniaque contenue dans le matras à destruction est introduite dans le ballon à distillation de PREGL. Trois rinçages successifs avec 7 à 8 centimètres cubes d'eau suffisent à s'assurer que toute la substance est bien entraînée dans l'appareil qui servira au dosage :

On ajoute II gouttes de solution alcoolique de phtaléine au phénol à 1/100^e. On ferme l'appareil et par le tube adducteur de vapeur d'eau qui plonge dans le ballon, on verse, en se servant d'un petit entonnoir dont la douille est munie d'un tube de caoutchouc, 10 cm³ de lessive de soude à 36° Bé. Comme on s'est assuré que l'appareil est bien clos, cette précaution évite tout risque de perte d'ammoniaque par volatilisation. Ainsi, on n'a pas à se préoccuper de refroidir le mélange au cours de sa neutralisation par la soude.

On relie alors le générateur de vapeur à l'appareil de PREGL ; on chauffe l'un et l'autre simultanément et on recueille l'ammoniaque qui distille dans un verre contenant quelques centimètres cubes d'eau distillée additionnée de II gouttes d'alizarine sulfoconjuguée sensibilisée, et dans

lequel on fait plonger la pointe de l'ampoule d'Aubin qui termine l'appareil.

On titre au fur et à mesure l'ammoniaque qui se dégage en versant, au moyen d'une burette, une solution $\frac{N}{40}$ d'acide

chlorhydrique dont 1 cm³ correspond à 0 g. 00035 d'azote (en poids).

Le terme de la réaction est très aisé à suivre, l'alizarine ayant une couleur améthyste en milieu ammoniacal et jaune citron en milieu acide.

On rapporte à la prise d'essai et on détermine le pourcentage en azote de la substance analysée.

Remarque. — Il importe de faire précéder le dosage d'un essai à blanc en employant les mêmes quantités de réactifs pour déterminer le nombre de dixièmes de centimètre cube d'HCl $\frac{N}{40}$ nécessaires à la neutralisation de l'alcalinité volatile

de l'eau distillée et des traces d'ammoniaque que peut accidentellement renfermer le réactif.

Ce volume sera considéré comme constant pour un même flacon de lessive de soude, de SO⁴H² et d'eau distillée si elle est conservée bien isolée de l'atmosphère ambiante. On inscrira donc ce chiffre sur l'étiquette de la soude et il sera retranché des lectures de burette faites dans l'avenir au cours des dosages qu'on effectuera. Cet essai à blanc devra être renouvelé chaque fois qu'on changera l'un quelconque de ces réactifs.

DEUXIÈME PARTIE

Etude du dosage du glucose et de l'amidon dans un milieu complexe, en particulier riche en matières protéiques.

Le problème de la défécation nous fait aborder le sujet même de ce travail dans sa complexité.

En effet, des dosages préliminaires sur plusieurs échantillons de pains nous ayant donné un certain nombre de résultats aberrants, nous avons dû reprendre la question à l'origine et nous avons tout d'abord travaillé sur des mélanges synthétiques connus, simplifiés à l'extrême, puis se rapprochant de la composition chimique de la farine elle-même.

Nous avons ensuite abordé l'étude des farines, puis, celle des pains de consommation courante.

Il importe maintenant d'exposer les motifs qui nous ont fait suivre le processus de différentes étapes que nous allons exposer ici.

Nous nous sommes proposé, comme but final, d'établir une méthode précise de dosage de l'amidon par hydrolyse, ces dosages devant être faits en présence de substances très complexes dont plusieurs sont mal définies et correspondent à des degrés de condensation très variable suivant les températures auxquelles les échantillons ont été soumis.

Mais, en fin de compte, il fallait résumer le problème ainsi :

De quelle façon se comportera le glucose au cours de son dosage en présence de produits formés pendant l'hydrolyse du gluten ? ou, si l'on veut, quelles perturbations la présence des produits d'hydrolyse du gluten apporte-t-elle au cours du dosage du glucose par les différentes méthodes analytiques habituellement employées ?

L'hydrolyse du gluten donnant nécessairement, selon les conditions, comme c'est le cas pour toutes les substances protéiques en général, des albumoses, des peptones et des acides aminés (et c'est même une propriété qui sert à les définir), nous nous sommes demandé quelle action modificatrice pouvaient avoir ces produits sur le processus du dosage du glucose.

Pour réaliser synthétiquement les milieux complexes dans lesquels nous nous proposons plus tard de pratiquer des dosages, nous nous sommes adressé à une peptone du commerce qui devait apporter les éléments perturbateurs présumés dans les liqueurs d'hydrolyse du gluten.

En résumé, l'exposé de ce chapitre comprendra 4 stades :

- I. — Etude des différents réactifs défécants.
- II. — Dosage du glucose en présence d'une peptone.
- III. — Dosage du glucose en présence de gluten hydrolysé.
- IV. — Dosage d'une liqueur d'hydrolyse d'amidon en présence de gluten hydrolysé dans les mêmes conditions.

Cette dernière série d'analyse porte sur ce que nous considérons comme le schème d'une farine.

CHAPITRE PREMIER.

Des différents réactifs défécants.

Nous avons dit que les liqueurs d'hydrolyse obtenues contenaient les principes réducteurs extraits des farines ou des pains, mélangés à une forte proportion de matières protéiques dont il importe de se débarrasser. Nous allons voir quel est le réactif de choix qu'il importe de préférer pour cette défécation.

Nous allons passer en revue les différents réactifs les plus couramment employés en analyse.

1^o LES RÉACTIFS AU PLOMB.

L'emploi des sels de plomb pour la défécation des jus sucrés est extrêmement répandu, soit sous forme d'acétate basique de plomb (sous-acétate de plomb liquide), soit sous forme d'acétate neutre de plomb (Réactif de COURTONNE).

Or, il ne semble pas indifférent d'employer l'une ou l'autre de ces formes. Il apparaît certain, et nous l'avons vérifié expérimentalement, que si le glucose, en solution aqueuse pure, peut ne pas précipiter par l'acétate neutre de plomb, ni par l'acétate basique, ce sucre peut se trouver en quelque sorte entraîné, adsorbé, lorsqu'il se produit dans sa solution un précipité volumineux par l'acétate basique.

Nous l'avons donc immédiatement rejeté comme risquant de comporter des causes d'erreur dans les dosages.

Du reste, nous nous réservons de mentionner en leur temps des essais qui ont été faits avec ce réactif concurremment avec les autres défécants.

Réactif de Courtonne :

Acétate neutre de plomb cristallisé 300 g.

Eau distillée q. s. pour 1000 cm³

Acide acétique Q. S. pour que la réaction de la solution soit légèrement acide.

Technique. — 20 cm³ de liqueur à analyser sont additionnés de 10 cm³ de réactif. Il importe d'agiter le mélange avec une pincée de talc lavé, afin de retenir le précipité de sulfate de plomb colloïdal résultant de l'acide sulfurique existant naturellement dans les liqueurs d'hydrolyse et qui, sans cette précaution, passe à travers le filtre.

On obtient ainsi un liquide bien limpide dont la concentration correspond aux 2/3 de la concentration primitive.

L'élimination du plomb qui demeure en excès est inutile et ne gêne aucun des deux dosages auxquels cette liqueur sera soumise.

La détermination du pouvoir rotatoire est effectuée directement sur la liqueur.

Pour le dosage par réduction, les auteurs conseillant d'opérer sur des prises d'essai voisines de 30 milligrammes, on mesure 5 cm³ de liqueur déféquée qu'on étend à 100 cm³. On prélève 20 cm³ de cette dilution dont on se sert pour le dosage. Ces 20 cm³ correspondent à 2/3 de cm³ de la liqueur primitive, soit environ 20 milligrammes de glucose.

Cette dilution de la liqueur déféquée a pour but d'éviter les erreurs de mesure dues au volume trop faible à apprécier lorsqu'on ne prélève qu'un centimètre cube : l'erreur absolue demeurant la même pour une mesure de 5 cm³, l'erreur relative se trouve donc divisée par 5.

2^o LES RÉACTIFS AU MERCURE.

Après les sels de plomb, ce sont ceux de mercure dont l'emploi est le plus général pour la défécation des liqueurs sucrées. Parmi ceux-ci, l'un des plus employés est la solution acide de nitrate de mercure préconisée par TANRET et dont la formule a été mise au point dans le travail classique de PATEIN et DUTAU.

Cependant, ce réactif ne peut pas être employé dans le cas présent, parce qu'au cours de l'élimination du mercure par le zinc, il y a formation d'une petite quantité d'azotites dont la présence rend impossible la lecture du terme de la réaction au cours du dosage du cuivre non réduit. Il faudrait alors éliminer le mercure par l'acide sulfhydrique, mais c'est une opération trop longue et désagréable.

Nous avons été amenés à employer le réactif au sulfate de mercure utilisé par FLEURY et BOUTOT, qui était inspiré de celui de BERTRAND. Voici la formule que nous avons employée :

Oxyde jaune de mercure.	200 g.
Acide sulfurique pur	175 cm ³
Eau distillée q. s. pour	1000 cm ³

Technique. — Nous attirons l'attention sur la nécessité de toujours respecter les proportions des réactifs à ajouter au cours de cette défécation, afin que la réaction du milieu soit toujours nettement acide ; une insuffisance d'acidité de la liqueur conditionnerait une mauvaise élimination du mercure en excès. De plus, on n'obtiendrait qu'un filtrat trouble contenant de l'oxyde de mercure en suspension dont il serait impossible de se débarrasser, et qui rendrait impossible la lecture au polarimètre ; à la réduction, on ne retrouverait

pas intégralement le glucose dont une partie aurait été retenue par le coagulum alcalin.

Voici comment nous opérons :

Liqueur à analyser	25 cm ³	
Réactif au sulfate mercurique .	10 cm ³	(mesurés à
Lessive de soude à 36° Bé . . .	6 cm ³	(la pipette.

La température s'élève, le coagulum se forme et après avoir vérifié que le mélange présente une légère acidité au tournesol (1), on laisse reposer le mélange et retomber à la température du laboratoire ; on affleure à 50 cm³.

Après avoir mélangé exactement, on filtre et on ajoute 3 à 4 grammes de poudre de zinc pour éliminer le mercure en excès. On laisse en contact $\frac{1}{2}$ heure en agitant de temps en temps. La solution est donc diluée de moitié.

Sur cette liqueur filtrée, on pratique directement l'examen polarimétrique. Pour le dosage par réduction, il suffit de la diluer dans des proportions convenables.

On mesure 10 cm³ de liqueur déféquée (correspondant à 5 cm³ de liqueur primitive) et on étend à 100 cm³. On prélève 20 cm³ de cette nouvelle dilution correspondant à 1 cm³ de liqueur primitive, soit environ 30 milligrammes de glucose et on procédera au dosage par réduction.

(1) Sinon, on ramène à acidité convenable par addition, selon le cas de soude diluée ou d'acide acétique.

CHAPITRE II.

DOSAGE DU GLUCOSE EN PRÉSENCE DE PEPTONE

Etude comparative de la Déviation Polarimétrique et du Pouvoir réducteur des solutions de glucose additionnées de doses croissantes de peptone.

Disons sans tarder que des essais sur des farines — et que nous mentionnerons en leur place — dont les liqueurs d'hydrolyse ont été déféquées au réactif de COURTONNE, nous ayant donné des résultats moins satisfaisants que ceux obtenus après défécation au sulfate mercurique, nous avons jugé inutile d'étendre à plaisir ces tableaux déjà longs : nous avons donc limité cette étude à la défécation par le sulfate mercurique.

Technique. — Nous avons préparé :

a) Une solution de glucose à 6% en liqueur sulfurique à 2%.

b) Une solution de Peptone bactériologique de Byla (1) à 2.50% en liqueur sulfurique à 2%.

Ces deux solutions ont été hydrolysées en même temps pendant 25 minutes à l'autoclave à + 120°.

Nous avons, en effet, soumis la solution de glucose à l'autoclave pour vérifier que l'hydrolyse n'avait pas d'action sur ce corps.

(1) Peptone pancréatique de viande,

Nous avons eu le souci, de plus, en prenant cette précaution, d'opérer avec des solutions ayant été soumises aux mêmes traitements physiques et chimiques pour que les résultats obtenus ici puissent être utilement comparés à ceux que nous nous proposons d'obtenir dans la suite sur des solutions de peptone hydrolysées en présence de glucose.

Nous avons ensuite préparé avec ces 2 liqueurs, 5 mélanges à dose fixe de glucose et à dose croissante de peptone. Parallèlement, 5 solutions de peptone à dose croissante dont les titres correspondent à ceux de la série précédente, mais sans glucose. Enfin, comme témoin, une solution de glucose pure de concentration correspondant à celle de la première série, mais sans peptone.

SOLUTIONS DE GLUCOSE PEPTONE			SOLUTIONS DE PEPTONE PURE		
1.	Glucose à 6%	25 cm ³	1'	Peptone à 2.50% . . .	4 cm ³
	Peptone à 2.50% . . .	4 —		Eau distillée q. s. pour .	50 —
	Eau q. s. pour	50 —		Soit : Peptone . . .	0.20%
	Soit : { Glucose. . . 3%				
		{ Peptone. . . 0.20%			
2.	Glucose à 6%	25 cm ³	2'	Peptone à 2.50% . . .	8 cm ³
	Peptone à 2.50% . . .	5 —		Eau q. s. pour	50 —
	Eau q. s. pour	50 —		Soit : Peptone .. .	0.40%
	Soit : { Glucose. . . 3%				
		{ Peptone .. . 0.40%			
3.	Glucose à 6%	25 cm ³	3'	Peptone à 2.50% . . .	12 cm ³
	Peptone à 2.50% . . .	12 —		Eau q. s. pour	50 —
	Eau q. s. pour	50 —		Soit : Peptone 0.60%	
	Soit : { Glucose. . . 3%				
		{ Peptone .. . 0.60%			
4.	Glucose à 6%	25 cm ³	4'	Peptone à 2.50% . . .	16 cm ³
	Peptone à 2.50% . . .	16 —		Eau q. s. pour	50 —
	Eau q. s. pour	50 —		Soit : Peptone 0.80%	
	Soit : { Glucose. . . 3%				
		{ Peptone .. . 0.80%			
5.	Glucose à 6%	25 cm ³	5'	Peptone à 2.50% . . .	20 cm ³
	Peptone à 2.50% . . .	20 —		Eau q. s. pour	50 —
	Eau q. s. pour	50 —		Soit : Peptone .. .	1%
	Soit : { Glucose. . . 3%				
		{ Peptone ... 1%			

Enfin, une solution de glucose pure :

Solution témoin T { Glucose à 6% 25 cm³
 { Eau q. s. pour 50 cm³
 Soit : Glucose 3%

A. — ETUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DE CES
SOLUTIONS AVANT DÉFÉCATION.

Nous savons que les peptones sont lévogyres et nous avons voulu rechercher l'influence de leur pouvoir rotatoire sur celui du glucose.

TABEAU I.

Désignation des Solutions	Déviatiou Polarimétrique	Déviatiou Polarimétrique rectifiée	Teneur % en glucose	Erreur %
7. Glucose pur 3 % .	+ 3°10'	»	3.008	+ 0.27
1. { Glucose 3% .. Peptone 0.20 % ..	+ 2°52'	+ 3° 6'	2.945	— 1.83
1' Peptone 0.20 % ..	— 0°14'			
2. { Glucose 3% .. Peptone 0.40 % ..	+ 2°42'	+ 3° 8'	2.976	— 0.83
2' Peptone 0.40 % ..	— 0°26'			
3. { Glucose 3 % .. Peptone 0.60 % ..	+ 2°32'	+ 3° 6'	2.945	— 1.83
3' Peptone 0.60 % ..	— 0°34'			
4. { Glucose 3 % .. Peptone 0.80 % ..	+ 2°20'	+ 3°10'	3.005	+ 0.23
4' Peptone 0.80 % ..	— 0°50'			
5. { Glucose 3 % .. Peptone 1 % ..	+ 2°10'	+ 3°14'	3.071	+ 2.36
5' Peptone 1 % ..	— 1° 4'			
6. { Glucose 3 % .. Peptone 1.60 % ..	+ 1°32'	+ 3° 8'	2.976	— 0.83
6' Peptone 1.60 % ..	— 1°36'			

Note. — Nous appelons rectifiée, la somme algébrique des déviations polarimétriques de la solution de glucose addi-

tionnée de peptone et de la solution de peptone sans glucose. Dans cette série d'expériences, en effet, cette seconde déviation représente la valeur dont est abaissée la déviation des solutions de glucose peptone du fait de la présence de la peptone à pouvoir lévogyre.

L'étude de ce tableau nous montre, comme cela paraissait probable, que le pouvoir dextrogyre du glucose est abaissé proportionnellement aux quantités de peptone dont il est additionné.

B. — ETUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DE CES MÊMES LIQUEURS APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE.

TABLEAU II.

	Désignation des Solutions	Déviati on Polarimétrique	Teneur en Glucose %	Erreur %	Tanret
1.	{ Glucose 3% Peptone 0.20%	+ 1°30' Soit + 3°	2.85	— 5	0
2.	{ Glucose 3% Peptone 0.40%	+ 1°32' Soit + 3°4'	2.91	— 3	0
3.	{ Glucose 3% Peptone 0.60%	+ 1°30' Soit + 3°	2.85	— 5	0
4.	{ Glucose 3% Peptone 0.80%	+ 1°30' Soit + 3°	2.85	— 5	+
5.	{ Glucose 3% Peptone 1%	+ 1°20' Soit + 2°40'	2.532	— 15.6	+
6.	{ Glucose 3% Peptone 1%	+ 1°55' Soit + 3°10'	3.007	+ 0.27	»

Nous voyons, d'après ce tableau, que les rendements sont sensiblement abaissés, surtout en ce qui concerne l'expérience 5 qui contient 1% de peptone — chiffre relativement considérable de substance protéique à éliminer par rapport au glucose qui reste à doser.

Nous nous sommes demandé si la défécation n'avait pas laissé subsister des substances précipitables au Réactif de TANRET.

Les 3 premières expériences, avec 0.20, 0.40 et 0.60% de peptone ne donnent pas de réaction positive au Tanret.

L'expérience à 0.80% de peptone donne un louche et celle à 1% donne un précipité.

Cette constatation nous a conduit à examiner le phénomène de plus près et nous exposerons plus loin les résultats comparatifs que nous a donné le dosage de l'azote dans ces liqueurs avant et après défécation.

C. — ETUDE DU POUVOIR RÉDUCTEUR DE CES LIQUEURS AVANT ET APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE.

TABLEAU III.

Désignation des Solutions	Avant Défécation		Après Défécation	
	Teneur en glucose %	Erreur	Teneur en glucose %	Erreur
1. { Glucose 3%. Peptone 0.20% . . .	2.75	— 8.3	2.973	— 0.9
2. { Glucose 3%. Peptone 0.40% . . .	2.75	— 8.3	2.973	— 0.9
3. { Glucose 3%. Peptone 0.60% . . .	2.65	— 11.7	2.880	— 4
4. { Glucose 3%. Peptone 0.80% . . .	2.75	— 8.3	2.996	— 0.13
5. { Glucose 3%. Peptone 1%.	2.52	— 16	3.006	+ 0.2
6. Glucose 3%.	2.92	— 2.7	»	»

Nous voyons donc, d'après ce tableau, sauf un résultat aberrant (n° 3) dû peut-être aux erreurs d'expérience, que tout se passe comme si la présence des substances protéiques

apportait un retard à la réduction, contrairement à l'opinion habituellement admise, que tout ce qu'élimine la défécation exagère le pouvoir réducteur des solutions de glucose.

D'autre part, les résultats que nous obtenons après défécation ne semblent pas influencés par les substances que n'élimine pas la défécation et qui troublent les résultats polarimétriques.

Ces considérations nous mènent naturellement à l'étude du sort de l'azote au cours de la défécation.

D. — ETUDE DU DOSAGE DE L'AZOTE AVANT ET APRÈS DÉFÉCATION.

TABLEAU IV.

	Désignation des Liqueurs	Avant défécation	Après Défécation	
		Azote pour 100 c.c. de liqueur	Azote pour 100 c.c. de liqueur	Azote éliminé
1.	{ Glucose 3% Peptone 0.20%	25 mg 90	3.85	85.18
2.	{ Glucose 3% Peptone 0.40%	51 mg	9.1	82.16
3.	{ Glucose 3% Peptone 0.60%	76 mg	4.2	94.48
4.	{ Glucose 3% Peptone 0.80%	119 mg	21	82.36
5.	{ Glucose 3% Peptone 1%	122 mg 5	39.2	68.00
6.	Peptone 1%	124 mg 2	60.9	50.97

Nous voyons donc que jusque pour une concentration assez forte (0.80 %) en peptone, l'élimination des produits azotés *n'est pas d'autant plus parfaite* que la masse du réactif défécant est plus forte par rapport au produit à éliminer.

Sauf pour la troisième colonne transversale, nous voyons, qu'en général, la défécation entraîne environ 80% des produits azotés.

Par contre, lorsque le taux s'élève à 1% de peptone, on constate que la défécation est moins parfaite. Point curieux à remarquer : il semble que l'élimination des produits dont on veut se débarrasser soit favorisée par la présence de glucose. Nous voyons, en effet, que la défécation d'une solution de peptone pure à 1% n'entraîne que 51% des matières azotées, alors que dans une liqueur de même concentration en peptone, mais additionnée de 3% de glucose, on élimine 68% de matières azotées.

Si nous rapprochons le tableau IV du tableau II (dernière colonne), nous voyons que le Réactif de Tanret commence à donner une réaction positive lorsque la concentration en azote après défécation atteint 21 mg. pour 100 centimètres cubes de la liqueur primitive.

E. — ESSAI DE DOSAGE DU GLUCOSE EN PRÉSENCE D'UN GRAND EXCÈS DE PEPTONE.

Pour fixer définitivement notre opinion sur la valeur comparative des deux procédés de détermination du glucose, nous avons pensé à exagérer la proportion de peptone par rapport au glucose et, chemin faisant, nous en avons profité pour comparer à nouveau les défécations au plomb et au mercure. Voici nos expériences :

Glucose 3.7375

Peptone 4.

a) Dosage après défécation au Courtonne :

1° Polarimétrie	2.0985	— 43.85
2° Réduction	3.591	— 3.92

b) Dosage après défécation au sulfate de mercure.

1 ^o Polarimétrie	2.974	— 20.43
2 ^o Réduction	3.712	— 0.47
	3.73	

Ce dosage est instructif en ce sens qu'il confirme une fois encore l'opinion déjà émise, que la présence de matières protéiques entrave nettement le pouvoir réducteur des solutions de glucose ; nous voyons ici qu'après la défécation au Courtonne, il reste un grand excès de peptone qui est lévogyre et qui produit sur la quantité de sucre retrouvé un déficit apparent considérable.

Pourtant, la réduction s'approche de 4% du chiffre de glucose mis en œuvre.

Après défécation au sulfate mercurique, la liqueur précipite encore abondamment par le Réactif de Tanret, mais ce réactif défécant se montre bien supérieur au précédent puisque, par polarimétrie, il relève le chiffre de glucose de 23% et que cette même liqueur, au pouvoir rotatoire aberrant, nous permet cependant de retrouver le glucose, les substances encore actives sur la lumière polarisée n'ayant alors aucune influence sur la réduction.

F. — HYDROLYSE SIMULTANÉE DE GLUCOSE ET DE PEPTONE.

Nous n'avons, jusqu'ici, étudié que le dosage du glucose sur des solutions de glucose et de peptone hydrolysées à part et mélangées ensuite dans des proportions convenables pour obtenir les dilutions qui nous étaient nécessaires.

Nous allons maintenant présenter des résultats obtenus sur un mélange de glucose et de peptone hydrolysés simultanément. Cette expérience nous permet, en même temps, de montrer grâce à la solution témoin de glucose, que le séjour à l'autoclave du glucose en solution sulfurique, n'a aucune influence sur le pouvoir rotatoire de ce corps.

TABLEAU V.

Désignation des Solutions		Glucose 2.952 Peptone 0.292	Peptone 0.391	Glucose 0.952
Avant défécation	Déviatiou polarimétrique ..	+ 2° 42'	— 0° 14'	+ 1°, 0
	Teneur en glucose	2.565	»	0,95
	Erreur %	— 13,10	»	— 0,21
	Réduction.	2.695	0 mg 05 %	0.953
	Erreur	— 8.70	»	+ 0,10
Après défécation au sulfate mercurique	Déviatiou polarimétrique ..	+ 3° 0 (1)	0	»
	Teneur en glucose . . .	2.85	»	»
	Erreur %	— 3.45	»	»
	Réduction	2.89	0	»
	Erreur	— 2.10	»	»

(1) En réalité, 1° 30' pour la solution diluée $\frac{1}{2}$ à la suite de la défécation

CHAPITRE III.

DOSAGE DU GLUCOSE EN PRÉSENCE DE GLUTEN HYDROLYSE

Etude comparative de la Déviation Polarimétrique et du Pouvoir réducteur des solutions de glucose additionnées de gluten hydrolyse.

Cette étude est calquée sur la précédente ; les dilutions ont été établies de la même façon. La Peptone qui nous a servi dans les essais précédents a été remplacée par le gluten. La façon dont se comporte le glucose en présence de gluten nous servira, pour ainsi dire, de terme de passage entre le mélange simplifié à l'extrême glucose peptone et les mélanges gluten-amidon qui représentent en quelque sorte une farine synthétique.

A. — ÉTUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DES
SOLUTIONS GLUCOSE-GLUTEN AVANT DÉFÉCATION.

TABLEAU VI.

	Désignation des Solutions	Déviati Polarimétrique	Déviati Polarimétrique rectifiée	Teneur % en glucose	Erreur
1.	{ Glucose 3%	+ 3°	+ 3° 8'	2.976	— 0.83
	{ Gluten 0.20%				
1'	Gluten 0.20%	— 0° 8'			
2.	{ Glucose 3%	+ 2° 54'	+ 3° 10'	3.007	+ 0.23
	{ Gluten 0.40%				
2'	Gluten 0.40%	— 0° 16'			
3.	{ Glucose 3%	+ 2° 54'	+ 3° 14'	3.072	+ 2.36
	{ Gluten 0.60%				
3'	Gluten 0.60%	— 0° 20'			
4.	{ Glucose 3%	+ 2° 48'	+ 3° 16'	3.097	+ 3.23
	{ Gluten 0.80%				
4'	Gluten 0.80%	— 0° 28'			
5.	{ Glucose 3%	+ 2° 30'	+ 3° 4'	2.91	— 3
	{ Gluten 1%				
5'	Gluten 1%	— 0° 34'			

B. — ETUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DE CES
MÊMES LIQUEURS APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE

TABLEAU VII.

	Désignation des Solutions	Déviatiou Polarimétrique	Teneur en Glucose	Erreur %	Tanret
1.	{ Glucose 3% Gluten 0.20%	+ 1° 34' Soit +3°8'	2.976	— 0.8	0
2.	{ Glucose 3% Gluten 0.40%	+ 1° 34' Soit +3°8'	2.976	— 0.8	0
3.	{ Glucose 3% Gluten 0.60%	+ 1° 34' Soit +3°8'	2.976	— 0.8	0
4.	{ Glucose 3% Gluten 0.80%	+ 1° 36' Soit +3°12'	3.04	+ 1.3	0
5.	{ Glucose 3% Gluten 1%	+ 1° 38' Soit +3°16'	3.097	+ 3.2	+
6.	Gluten 0.993. ..	0	»	»	0

Nous voyons ici que la défécation paraît se montrer en quelque sorte plus parfaite dans le cas du gluten que dans celui de la peptone, puisque jusque pour une concentration de 0.60% de gluten, le polarimètre nous permettrait de retrouver notre glucose à 0.8% près du glucose mis en œuvre.

En fait, s'il est exact, en effet, qu'aux basses concentrations en gluten, les résultats sont satisfaisants, il semble ne plus en être de même pour les hautes concentrations (0.80 et 1%) où les résultats sont entachés d'une erreur *par excès* quand, au contraire, on pourrait s'attendre à une erreur *par défaut*.

La cause en est au gluten que nous avons utilisé. Son analyse nous a montré, en effet (voir p. 60), qu'il contenait une proportion d'amidon s'élevant à 10,7 %.

On conçoit que pour des taux faibles en gluten, l'erreur précédente soit négligeable, tandis qu'elle ne l'est plus avec des taux élevés.

Cependant, on peut remarquer que la liqueur d'hydrolyse de notre gluten devrait, d'après sa teneur en amidon, donner une déviation dextrogyre, tandis qu'en fait, nous avons pu observer que la solution ne déviait nullement la lumière polarisée.

Ces résultats d'ailleurs s'expliquent facilement par la présence de produits lévogyres venant compenser la déviation inverse due au glucose.

Cette hypothèse est confirmée par les observations suivantes :

D'autre part, tandis que pour la peptone, la concentration à 0.80 % nous donnait déjà un trouble au réactif de Tanret, la même concentration pour le gluten nous donne une réaction négative.

La liqueur à 1 % de gluten nous donne un louche au réactif de Tanret et nous pouvons comparer l'intensité de cette réaction à celle de la liqueur à 0.80 % de peptone.

Ce résultat paraît pouvoir s'expliquer facilement, car le gluten hydrolysé dans les conditions où nous nous plaçons, laisse toujours un résidu insoluble assez important.

C. — ETUDE DU POUVOIR RÉDUCTEUR DE CES LIQUEURS AVANT
ET APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE.

TABLEAU VIII.

Désignation des Solutions	Teneur réelle du mélange en glucose	Avant Défécation		Après Défécation	
		Glucose trouvé	Erreur	Glucose trouvé	Erreur
1. { Glucose 3% . Gluten 0.20%	3.021 •	2.66	—11.95	2.968	— 1.76
2. { Glucose 3% . Gluten 0.40%	3.042	2.75	— 9.6	2.942	— 3.29
3. { Glucose 3% . Gluten 0.60%	3.064	2.83	— 7.7	3.039	— 0.89
4. { Glucose 3% . Gluten 0.80%	3.085	2.76	—10.55	3.13	+ 1.45
5. { Glucose 3% . Gluten 1% .	3.107	2.76	—11.17	3.10	— 0.23
6. Gluten 0.993	»	0.11	+11.07	0.106	+10.6

Nous voyons une fois encore que la réduction subit un retard en présence de substances protéiques.

La défécation relève les résultats de glucose obtenu.

Nous avons voulu rechercher l'ordre de grandeur des écarts que faisait subir à nos résultats l'apport de l'amidon contenu dans le gluten, et nous avons voulu rapprocher

dans un petit tableau séparé les erreurs relatives pour chacune des six expériences considérées :

Poids de gluten	Surcharge en glucose	Glucose surajouté par rapport à celui de la solution titrée
0.20	0.0214	0.71 %
0.40	0.0428	1.42 %
0.60	0.0642	2.14 %
0.80	0.0856	2.85 %
1	0.107	3.56 %
0.993	0.106	»

Ainsi donc, si le glucose apporté par le gluten peut être négligé lorsqu'il s'agit de faibles concentrations, il n'en est plus de même pour les liqueurs qui contiennent 0.60, 0.80 et 1 g. de gluten pour 100 cm³, puisque dans les conditions où nous opérons, les surcharges représentent alors 2.14, 2.85 et 3.56 % du glucose pur mis en œuvre.

Il importait donc d'en tenir compte dans nos calculs du tableau VIII.

Si nous pouvions les négliger lors des déterminations polarimétriques, il n'en est plus de même ici, ces écarts étant de beaucoup supérieurs aux erreurs d'expérience commises au cours du micro-dosage par réduction.

D. — ETUDE DU DOSAGE DE L'AZOTE AVANT ET APRÈS DÉFÉCATION.

TABLEAU IX.

	Désignation des Liqueurs	Avant défécation	Après défécation	Azote Éliminé
		Azote pour 100 cc. de liqueur	Azote pour 100 cc. de liqueur	
1.	{ Glucose 3% Gluten 0.20%	15 mg 75	2 mg 8	84.43
2.	{ Glucose 3% Gluten 0.60%	46 mg 92	5 mg 61	88.05
3.	{ Glucose 3% Gluten 0.80 %	63 mg 2	2 mg 10	96.68
4.	{ Glucose 3% Gluten 1%	77 mg 0	2 mg 28	97.05
5.	Gluten 0.993.	84 mg 0	1 mg 89	97.75

Nous voyons donc que le sulfate mercurique précipite 85 à 97 % de l'azote ; pratiquement, on peut considérer ce mode de défécation comme suffisant pour toutes les concentrations étudiées.

Si, enfin, nous comparons ces résultats à ceux obtenus avec la peptone, nous constatons que les produits d'hydrolyse du gluten s'éliminent beaucoup plus facilement, ce qui constitue une sérieuse garantie pour nos dosages futurs.

CHAPITRE IV.

DOSAGE D'UNE LIQUEUR D'HYDROLYSE D'AMIDON EN PRÉSENCE DE GLUTEN HYDROLYSÉ DANS LES MÊMES CONDITIONS

Cette dernière série d'analyse porte sur ce que nous considérons comme le schème d'une farine.

Etude comparative de la Déviation Polarimétrique et du Pouvoir réducteur des solutions d'amidon hydrolysées additionnées de doses croissantes de gluten hydrolysé.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, nous admettons que ces mélanges représentent, schématiquement, des liqueurs d'hydrolyse des farines.

Nous allons les étudier selon le plan adopté pour les deux premières séries de mélanges.

Indiquons qu'ici encore, nous avons hydrolysé séparément de l'amidon et du gluten en liqueur sulfurique en solution à 2%. Nous avons opéré à l'autoclave pendant 20 minutes.

C'est en nous servant de ces solutions mères que nous avons obtenu les mélanges à doses croissantes de gluten, dont nous allons donner les résultats d'analyse.

Il n'y a donc pas lieu de rapprocher les pouvoirs rotatoires des solutions de gluten de ceux indiqués dans un tableau précédent (parag. A, tableau VI). Pour des concentrations identiques en gluten, on trouve, en effet, qu'il y a des diffé-

rences considérables. Répétons que ces concentrations en gluten n'ont rien d'absolu et n'ont qu'une valeur comparative au sein d'un même tableau, car, comme nous l'avons déjà signalé, dans les conditions d'hydrolyse où nous nous plaçons, le gluten laisse d'une façon constante un résidu insoluble, résidu qui est d'ailleurs variable selon les circonstances.

EXPOSÉ DE LA MÉTHODE DE DOSAGE DE L'AMIDON. — Il importait de choisir une technique telle que les déterminations optiques et chimiques soient faites sur des liqueurs traitées de façon identique pour que les divergences entre les résultats obtenus par ces deux méthodes ne fussent pas imputées à des différences de traitement de nos liqueurs.

Proportions. — Dans tous nos dosages, nous opérons sur une prise d'essai voisine de 3 grammes.

Nous hydrolysons à l'autoclave à $+ 120^{\circ}$ pendant 20 minutes dans 95 cm³ d'une solution à 2% en poids d'acide sulfurique à 66° Bé dans l'eau distillée. Nous complétons à 100 cm³ et nous filtrons.

Cette liqueur d'hydrolyse contient l'amidon saccharifié et les substances réductrices, ainsi qu'une partie des matières protéiques dont il importe de se débarrasser.

De la concentration des liqueurs d'hydrolyse en substance à doser. — Ce n'est pas au hasard que nous avons choisi ce poids de 3 g. de substance à hydrolyser.

En effet, soucieux, comme nous l'avons indiqué, de faire nos déterminations optiques et chimiques sur une même liqueur, il importait de choisir un taux tel qu'on puisse aisément faire des lectures polarimétriques avec une précision suffisante, en même temps que l'erreur de la mesure des liqueurs pour leur dilution en vue des dosages par réduction, soit assez faible pour être négligeable.

Lorsque nous étudierons la défécation au sulfate mercurique, nous verrons que la liqueur primitive de 3% est ramenée à une concentration de 1.50 %. On peut ainsi faire de bonnes lectures polarimétriques. L'approximation de 2' portant alors sur une lecture de 1° environ.

D'autre part, pour le dosage par réduction, il suffit de prélever 10 cm³ de cette liqueur déféquée qu'on étendra à 100 cm³. On a ainsi une liqueur à 0.15% dont 20 cm³ correspondent à 0.030 (trente milligrammes) de glucose, bonne proportion pour procéder au dosage.

De la durée optima de l'hydrolyse. — Le temps d'hydrolyse que nous avons fixé à 25 minutes a été vérifié expérimentalement.

Nous rapportons ici trois des expériences que nous avons faites pour fixer ce point.

En effet, on admet généralement que l'amidon correspond à la formule brute $C^6 H^{10} O^5$, et qu'il peut se transformer en glucose en fixant une molécule d' $H^2 O$ pour chaque fragment $C^6 H^{10} O^5$, en donnant une molécule de glucose $C^6 H^{12} O^6$. D'après le calcul des poids moléculaires, 10 g. de glucose sont fournis par 9 g. d'amidon + 1 g. d'eau. Il est donc aisé de calculer le poids théorique de glucose que donnera l'hydrolyse d'un poids connu d'amidon.

EXPÉRIENCE I.

Amidon de blé (P. C.) à 14.76% d'humidité.

Durée de l'hydrolyse, 10 minutes.

Prise d'essai 2 g. 869, soit 2 g. 446 d'amidon sec donnant théoriquement $2.446 \times \frac{10}{9} = 2$ g. 718 de glucose anhydre.

Résultats :

Polarimètre . . .	2.85	Rendement. 104.85%
Réduction. . . .	2.367	» . 87.08

Tout se passe comme si une partie des dextrines, à pouvoir rotatoire très élevée, n'était pas encore intégralement transformée en glucose ; la polarimétrie donne un chiffre beaucoup trop fort et la réduction un chiffre beaucoup trop faible, car ces mêmes dextrines n'ont pas le même pouvoir réducteur que le glucose.

EXPÉRIENCE II.

Durée de l'hydrolyse, 25 minutes.

Prise d'essai 3.154, soit 2.689 d'amidon sec donnant théoriquement 2 g. 988 de glucose anhydre.

Résultats :

Polarimètre	2.945	97.55 %
Réduction.	2.925	97.82 %

Les résultats obtenus ici par l'une et l'autre méthode sont très voisins ; le pouvoir rotatoire est abaissé et le pouvoir réducteur relevé par rapport aux résultats obtenus dans l'expérience précédente. Les dextrines sont maintenant transformées en glucose.

EXPÉRIENCE III.

Durée de l'hydrolyse, 45 minutes.

Nous n'avons pas obtenu de résultats différents de ceux de l'expérience précédente, ce qui nous permet de conclure que 45 minutes de chauffe sont inutiles et que 25 minutes sont nécessaires, mais suffisantes.

De la température optima. — Il n'y a pas lieu d'envisager les températures inférieures à 120°, sans quoi l'intérêt de se servir de l'autoclave disparaîtrait.

Les pains, les farines et l'amidon soumis à une hydrolyse de 25 minutes à 120° donnent des liqueurs limpides — après filtration — et jaune clair ou jaune pâle ou jaune paille, suivant qu'on traite de la mie, de l'amidon ou de la croûte.

Nous avons poussé la température à 2 Kg. de pression au manomètre -- soit 13 l° — et nous l'avons maintenue pendant 25 minutes. Nous avons retiré des liqueurs jaune acajou, ce qui indiquait que la trop forte chaleur avait altéré la substance traitée.

On ne peut donc pas diminuer la durée du séjour à l'autoclave en augmentant la température.

Conclusion. — Il faut donc faire ces hydrolyses à + 120° pendant 25 minutes.

A. — ÉTUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DE LIQUEURS
D'HYDROLYSE D'AMIDON ADDITIONNÉES DE DOSES CROIS-
SANTES D'UNE SOLUTION DE GLUTEN HYDROLYSÉ AVANT
DÉFÉCATION.

TABLEAU X.

Désignation des Liqueurs	Glucose total (1)	Déviati on Polarimétrique	Déviati on Polarimétrique rectifiée	Teneur en glucose	Erreur
1. { Amidon 2.9512 % .. Gluten 0.20 % ..	3,301	+ 3°28'	+ 3°30'	3,325	+ 0.72%
1' Gluten 0.20 % ..		— 2'			
2. { Amidon 2.9512 % .. Gluten 0.40 % ..	3,322	+ 3°18'	+ 3°24'	3,23	— 2.77%
2' Gluten 0.40 % ..		— 6'			
3. { Amidon 2.9512 % .. Gluten 0.60 % ..	3,344	+ 3°16'	+ 3°30'	3,325	+ 0.57%
3' Gluten 0.60 % ..		— 14'			
4. { Amidon 2.9512 % .. Gluten 0.80 % ..	3,365	+ 3° 4'	+ 3°26'	3,261	— 3.1%
4' Gluten 0.80 % ..		— 22'			
5. { Amidon 2.9512 % .. Gluten 1%	3,387	+ 3°	+ 3°28'	3,272	— 3.2%
5' Gluten 1%		— 28'			
6. Amidon 2.9512 % ..		+ 3°26'	»	3,261	— 0.58%

Théoriquement, 2.951 d'amidon fournissent 3.28 de glucose.

(1) C'est-à-dire en tenant compte du glucose apporté par le gluten.

B. — ETUDE DE LA DÉVIATION POLARIMÉTRIQUE DE CES MÊMES LIQUEURS APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE.

TABLEAU XI.

	Désignation des Liqueurs	Déviatiou Polarimétrique (1)	Teneur en glucose vrai (2)	Glucose trouvé	Erreur	Tanret
1.	{ Amidon 2.951 % Gluten 0.20 %	+ 3°34'	3.301	3.387	+ 2.6	0
2.	{ Amidon 2.951 % Gluten 0.40 %	+ 3°40'	3.322	3.406	+ 2.5	0
3.	{ Amidon 2.951 % Gluten 0.60 %	+ 3°44'	3.344	3.515	+ 5.1	0
4.	{ Amidon 2.951 % Gluten 0.80 %	+ 3°32'	3.365	3.35	— 0.45	0
5.	{ Amidon 2.951 % Gluten 1 %	+ 3°40'	3.387	3.406	— 0.56	0
6.	Amidon 2.951 %	+ 3°34'	3.28	3.387	+ 3.2	0

Tandis qu'après défécation au sulfate de mercure, nous retrouvions notre glucose à 1 % près environ lorsqu'il s'agissait de mélanges glucose-gluten, ici, au contraire, il semble que pour les mélanges gluten-amidon, on ne puisse pas avoir un rendement polarimétrique à moins de 2 % près, et par excès. Comparons ces chiffres à ceux qui nous sont fournis par la réduction.

(1) Le chiffre indiqué dans cette colonne est double de celui qui a été lu sur la polarimètre puisqu'il faut tenir compte de ce que les examens ont été pratiqués sur des solutions diluées de moitié du fait de la défécation.

(2) C'est-à-dire en tenant compte du glucose apporté par le gluten.

C. — ETUDE DU POUVOIR RÉDUCTEUR DE CES LIQUEURS
AVANT ET APRÈS DÉFÉCATION AU SULFATE MERCURIQUE.

TABLEAU XII.

Désignation des Liqueurs	Teneur réelle du mélange Glucose	Avant défécation		Après défécation	
		Glucose trouvé	Erreur	Glucose trouvé	Erreur
1. { Amidon 2.951 % Gluten 0.20 %	3.301	3.013	— 8.7	3.238	— 1.91
2. { Amidon 2.951 % Gluten 0.40 %	3.422	2.826	— 14.93	3.238	— 2.53
3. { Amidon 2.951 % Gluten 0.60 %	3.344	2.909	— 13.07	3.224	— 3.39
4. { Amidon 2.951 % Gluten 0.80 %	3.356	2.946	— 12.45	3.238	— 3.78
5. { Amidon 2.951 % Gluten 1% . . .	3.307	»	»	3.309	— 2.31
6. Amidon 2.951 %	3.28	3.157	— 3.6	2.238	— 1.25

Les 2.9512 d'amidon sec donnent théoriquement 3 g. 279 de glucose.

L'erreur *systématique* par défaut que nous constatons ainsi pourrait être attribuée à la présence de produits venant entraver la réduction d'une façon irrégulière et que le sulfate mercurique n'élimine pas complètement.

Rappelons d'abord que ces chiffres ont été corrigés par suite de la présence d'amidon dans le gluten utilisé.

Une fois encore, nous constatons qu'avant défécation, tout se passe comme si du sucre disparaissait pendant la réduction. Le traitement au sulfate mercurique relève uniformément les résultats et nous retrouvons le glucose théorique avec une approximation de 1.25 % par défaut.

Il faut tenir compte, pour l'appréciation de cette méthode, que nous opérons sur des prises d'essai de 32 mg, 79. Comme dans la moyenne de nos dosages, nous retrouvons 32 mg, 24, nous perdons 0 mg, 55, soit un peu plus de un demi-milligramme.

Nous voyons qu'à l'encontre de ce que nous avons constaté dans les dosages des mélanges glucose-gluten, où la polarimétrie nous donnait une meilleure approximation que la réduction, ici, au contraire, la réduction se montre supérieure à la méthode optique, cette dernière nous donnant des résultats toujours trop forts de 3 % environ.

Nous sommes donc fondés à soupçonner que les liqueurs d'hydrolyse de l'amidon ne se comportent pas rigoureusement comme des solutions de glucose, puisqu'en dépit des précautions que nous avons prises pour nous mettre à l'abri des erreurs apportées par des différences de traitement ou de réaction, nous ne retrouvons pas identiquement les mêmes chiffres.

Evidemment, ces écarts ne portent pas sur des quantités considérables eu égard aux concentrations sur lesquelles on opère, aussi, croyons-nous pouvoir adopter pour nos recherches cette méthode qui permet une approximation de moins de 2 %.

D. — ETUDE DU DOSAGE DE L'AZOTE DANS CES LIQUEURS.

L'étude du sort de l'azote au cours de la défécation dans les solutions d'amidon et de gluten hydrolysées nous a donné des résultats comparables à ceux que nous avons relatés dans le cas de la peptone. On élimine, par ce procédé, 80 à 95 % de l'azote.

TABLEAU XIII.

Désignation des Liqueurs	Avant défécation		Après défécation		
	Azote pour 100 cc. de liqueur	Azote % de gluten	Azote pour 100 cm ³ de liqueur	Azote % de gluten	Azote éli- miné
1. { Amidon 2,951 Gluten 0,20 %	16,8	8,4	»	»	»
2. { Amidon 2,951 Gluten 0,40 %	34,3	8,57	»	»	»
3. { Amidon 2,951 Gluten 0,60 %	45,5	7,6	10,5	1,7	76,92
4. { Amidon 2,951 Gluten 0,80 %	61,2	7,6	2,8	0,3	95,42
5. { Amidon 2,951 Gluten 1 % ..	75,2	7,5	»	»	»
6. Dosage de l'azote total sur le gluten sec : 12,70 %.					

E. — HYDROLYSE SIMULTANÉE D'AMIDON ET DE GLUTEN.

Nous allons aborder maintenant l'examen de quelques liqueurs dans lesquelles nous avons hydrolysé simultanément de l'amidon et du gluten. Résumons le résultat de ces analyses sous forme d'un tableau.

La discussion des résultats fournis par ce tableau nous fait toucher du doigt la complexité des liqueurs sur lesquelles nous travaillons.

En dépit des précautions que nous avons prises, et sur lesquelles nous avons longuement insisté au début de cet exposé, de toujours nous placer dans des conditions expérimentales identiques pour la série des déterminations à faire sur les liqueurs d'analyse, nous constatons qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats absolument rigoureux ni absolument comparables.

De petites différences se constatent à la fois entre les rendements fournis par les méthodes optique et chimique et pour chacune des deux méthodes prises séparément.

De toute façon, nous pouvons conclure que si les rendements ne sont pas améliorés au cours de l'analyse de liqueurs provenant de l'hydrolyse simultanée du gluten et de l'amidon, du moins, ils ne sont pas troublés davantage que lorsqu'on opère sur des dilutions respectives d'amidon et de gluten hydrolysées séparément.

TABLEAU XIV.

Désignation des		Amidon	Gluten	Amidon	Amidon	Amidon	
Solutions		3.587	0.993	3.4395 Gluten 0.451	3.5585 Gluten 0.305	2.6172 Gluten 0.451	
Surcharge de glucose apporté par le gluten				0.048	0.032	0.048	
Chiffre théorique de glucose ..		3.377	»	3.333	3.449	2.91	
Avant Défécation	Polarimètre	Pouvoir rotatoire	+ 3°32' — 36'	— 3°6'	+ 3°6'	+ 2°40'	
		Teneur en glucose	3.356	»	2.945	2.945	2.75
		Erreur %...	0.70	»	— 12,89	— 15,39	— 7.03
	Réduction	Teneur en glucose	3.305	0.110	2.96	3.12	2.75
		Erreur %...	2.2	11,07(1)	12.75	10,37	7.03
Après Défécation	Polarimètre	Pouvoir rotatoire	+ 1°46' — 3°32'	»	+ 1°46' — 3°32'	+ 1°46' — 3°32'	+ 1°30' — 3°
		Teneur en glucose	3.356	»	3.356	3.356	2.85
		Erreur %...	0.7	»	0.74	3.6	3.65
	Réduction	Teneur en glucose	3.342	0.106	3.304	3.39	2.727
		Erreur %...	— 1.1	+ 10.7 (1)	— 2,27	— 2.61	— 8.48
Azote éliminé par la défécation :			97.7	74.3 %	80.7 %	»	

Nous avons, du reste, vérifié la présence d'amidon dans le gluten.

a) *Chimiquement.* — Le gluten sur lequel nous avons travaillé bleuit par l'eau iodée.

b) *Microscopiquement.* — Nous avons reconnu au microscope que les grains d'amidon contenus dans cet échantillon de gluten étaient ceux du blé.

Grains discoïdes. Bords circulaires réguliers. Grains se fendillant par écrasement à la périphérie.

(1) Nous retrouvons nettement ici l'erreur produite par le gluten qui n'est pas rigoureusement pur ; puisqu'il donne 11.97 % de glucose à l'hydrolyse-glucose qu'on décèle à la réduction, c'est qu'il renferme encore $11.07 \times 0.9 = 9.96$ % d'amidon.

Après défécation, nous retrouvons 10.7 % de glucose correspondant à 9.63 % d'amidon.

F. — QUELQUES DOSAGES COMPARATIFS.

Exposons maintenant une dernière série d'essais appliqués à l'amidon pur, pour voir l'influence des réactifs défécants sur le glucose dosé par les trois méthodes auxquelles nous avons fait appel.

Amidon de blé.

Humidité	9.50 %
Prise d'essai . . .	3.175
Correspondant à .	2.874 d'amidon sec et donnant
théoriquement .	3.19 de glucose anhydre.

I. — *Dosages directs sur la liqueur avant défécation.*

		Erreur
Polarimètre	3.297	+ 3.3
Réduction (Boutot). . . .	3.22	+ 0.9
Méthode à l'iode (Pauchard).	$\left\{ \begin{array}{l} 3.24 \\ 3.17 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} (3.20 \\ + 0.3 \end{array} \right.$

II. — *Dosages après défécation au Courtonne.*

* Polarimètre	3.288	+ 3.0
Réduction	3.219	+ 0.9
Pauchard	3.19	0

III. — *Dosages après défécation au sulfate mercurique. (1)*

Polarimètre	3.292	+ 3.1
Réduction	3.22	+ 0.9
Pauchard	3.16	— 0.9

(1) Ces résultats s'accordent sensiblement avec ceux de la page 55 (tableau XI), si l'on tient compte de la limite des erreurs des lectures polarimétriques.

Le chiffre le meilleur nous est fourni par la méthode par réduction qui nous donne un rendement rigoureusement constant avec une précision approchée de $\pm 0.9\%$ quelles que soient les conditions dans lesquelles on opère.

Le polarimètre donne des résultats trop forts et la méthode à l'iode que nous avons employée ici pour contrôler les deux autres, confirme les résultats donnés par la réduction et corrobore la théorie.

G. — DOSAGE DE PETITES QUANTITÉS DE SUCRE RÉDUCTEUR
EN PRÉSENCE D'UN GRAND EXCÈS DE GLUTEN.

Reportons-nous au tableau XIV. L'étude de l'hydrolyse du gluten seul, qui y est exposée, nous servira d'expérience de base pour l'analyse des pains de régime à forte teneur en gluten.

En effet, nous voyons que le polarimètre, après défécation, ne nous indique pas de déviation ; théoriquement, à une teneur en glucose de 0 g. 10% devrait correspondre une déviation de $\pm 0.6'$. Mais il est probable que la défécation n'enlève pas entièrement tous les produits lévogyres et que la déviation à droite que devrait donner le glucose se trouve marquée par un léger pouvoir lévogyre que donnent encore les produits azotés ayant échappé à la défécation. Néanmoins, cette défécation est suffisamment parfaite pour nous permettre de retrouver le sucre à la réduction ; cette méthode sera donc celle qu'il faudra appliquer pour les pains de régime au gluten.

CONCLUSIONS.

En résumé, nous pouvons tirer les conclusions suivantes de la série d'observations exposées dans ce chapitre :

1^o La présence de substances protéiques plus ou moins dégradées dans des liqueurs où l'on se propose de doser le glucose n'exagère pas les propriétés réductrices des solutions ; *elle les entrave au contraire.*

Cette observation concorde avec les travaux récents de Pringheim et Winter qui, en plus des peptones, ont étendu leurs recherches aux acides aminés et aux albumines.

Les acides aminés se sont montrés totalement inactifs : c'est ce que l'expérience nous a également montré. Quant aux albumines qui, d'après Pringheim et Winter, jouissent des mêmes propriétés « entravantes » que les peptones, nous n'avons pu confirmer ces auteurs, et nos résultats se trouvent ainsi en concordance avec ceux de C. Neuberg et E. Simon qui ont démontré que les albumines étaient totalement sans action sur le pouvoir réducteur du glucose.

2^o Etant donné que dans le problème posé, il s'agit de substances protéiques plus ou moins dégradées, l'expérience nous a montré qu'il était, en réalité, impossible d'éliminer totalement les produits de dégradation des matières protéiques par un défécant que nous avons utilisé — en particulier le sulfate mercurique — puisque nous retrouvons toujours de l'azote dans nos liqueurs. En fait, cette défécation, sans être complète, est suffisamment poussée pour que les produits qui ne sont pas éliminés ne gênent pas, pratiquement, nos dosages, surtout si l'on utilise la réduction.

En résumé, le sulfate mercurique précipite les substances lévogyres en même temps que les substances qui amènent

un retard à la réduction et la liqueur se trouve pratiquement débarrassée des produits azotés.

3° Le réactif de Courtonne débarrasse moins complètement les liqueurs complexes que le réactif précédent puisqu'il reste, après son emploi, des corps lévogyres qui, en même temps, présentent une gêne au cours de la réduction à laquelle ils font subir un retard. Il y aura donc lieu de le rejeter pour donner la préférence au sulfate mercurique.

4° Lorsqu'on opère avec du glucose pur en présence de peptone ou de produits d'hydrolyse du gluten, on obtient, après défécation au sulfate de mercure, une coïncidence tout à fait satisfaisante entre la méthode polarimétrique et la méthode par réduction.

5° Au contraire, lorsqu'on opère avec les produits d'hydrolyse de l'amidon saccharifié à l'autoclave à -120° pendant 25 minutes en liqueur acide, les résultats fournis par la polarimétrie et ceux fournis par la réduction ne sont jamais rigoureusement superposables.

6° On doit donc donner la préférence — surtout en présence d'une forte quantité de gluten — à la méthode par réduction qui, dans tous les cas, donne des résultats très voisins du chiffre théorique. Cette méthode par réduction, de plus, présente l'avantage sur la méthode polarimétrique, de permettre de doser avec précision de petites quantités de sucre réducteur, même en présence d'un grand excès de substances protéiques dans des solutions qui, à cause de leur trop faible concentration et en raison de la défécation nécessairement imparfaite, ne donnent plus aucune déviation de la lumière polarisée.

TROISIÈME PARTIE

Application des Méthodes analytiques étudiées à l'examen des farines et des pains de consommation courante

L'étude précédente sur des mélanges simplifiés a montré quel degré d'exactitude nous pouvions attendre des méthodes mises en œuvre ; elle nous a amené à donner la préférence au dosage par réduction après défécation au sulfate mercurique.

Dans ce chapitre, nous avons appliqué les mêmes méthodes aux farines et aux pains et nous allons voir que la même conclusion s'impose en ce qui concerne le choix des méthodes analytiques à employer.

1^o ELÉMENTS DOSÉS *dans la farine et dans les pains.*

Sur les différents échantillons que nous avons soumis à l'analyse, tant sur les farines que sur les pains, nous avons déterminé :

- a) *l'humidité* rapportée à 100 g. de substance fraîche.
- b) *les produits réducteurs* après hydrolyse convenable exprimés en glucose anhydre et rapportés à 100 g. de substance sèche.
- c) *l'azote total* rapporté à 100 g. de substance sèche.
- d) Accessoirement et en vue de fermer autant que possible le cycle de l'analyse centésimale, nous avons dosé *les cendres*.

e) Enfin, sur les cendres, nous avons dosé *les chlorures*. Toutefois, il y a lieu de tenir compte que les poids des chlorures indiqués dans les tableaux rendant compte de l'analyse des échantillons de pains étudiés, ne doivent pas être pris comme des chiffres rigoureux.

Nous ne les avons déterminés, en effet, que secondairement et à titre indicatif, en reprenant les cendres par l'eau acidulée par l'acide azotique et en employant la méthode de CHARPENTIER et VOHLARD.

Il se peut donc qu'ils soient entachés d'une légère erreur par défaut par suite de perte de chlorure au cours de la calcination.

2° UTILISATION DES ÉLÉMENTS DOSÉS. — *Comment on les obtient. Comment on les exprime.*

A. — DE L'AMIDON.

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, il importe de rappeler brièvement les méthodes précédemment préconisées pour de semblables déterminations.

BALLAND obtient ses matières amylacées par différence. Il ne les dose donc pas ; on voit que du point de vue analytique, c'est une grave lacune, puisque ces substances représentent environ 60% des éléments dosés.

Le procédé de ZIPPERER — indiqué dans le traité de GÉRARD et BONN — consiste à chauffer à l'autoclave entre + 140° et + 150° pendant 3 heures. Nous avons vu, au cours de l'étude de l'hydrolyse de l'amidon qu'il est inutile de chauffer aussi longtemps et que, d'autre part, lorsqu'on s'élève à une température de 134° (2 atmosphères), il y a altération des produits d'hydrolyse qui faussent les résultats.

En effet, à ces températures, les éléments de l'enveloppe des céréales inattaquables ou peu attaquables par les acides — et que l'on désigne sous le nom de *cellulose* — finissent par se transformer partiellement lorsque l'on chauffe pendant un temps trop long, mais, dans les conditions que nous avons définies, cette attaque partielle de la cellulose est peu importante et elle ne peut influencer sur le résultat dans l'analyse d'une farine qui ne renferme que de petites quantités de ces éléments.

Cet auteur préconise encore le chauffage à $+ 150^{\circ}$ au bain d'huile ; mais c'est une température qu'il est illusoire de vouloir atteindre à l'air libre, la solution hydrolysante d'acide étendue ne bout qu'à quelques degrés au-dessus de 100 et la fermeture mécanique et la résistance du verre à la pression *étant incapable d'assurer* à l'intérieur du vase, la même température qui règne dans le bain d'huile ; ce procédé est donc à éliminer.

Cet auteur termine son dosage par la liqueur de Fehling titrée — méthode insuffisamment précise comme nous l'avons vu au début de ce travail.

WITTE — cité également par GÉRARD et BONN — emploie la méthode de BAUMERT et BOD, modifiée en opérant l'hydrolyse sous 2 à 4 atmosphères.

Le formulaire des hôpitaux militaires n'indique de procédé de dosage de l'amidon, ni dans la farine ni dans le pain.

Les auteurs classiques — VILLIERS, PELLERIN, DENIGES — et l'ouvrage plus récent de LECOCQ, indiquent généralement de procéder à l'hydrolyse de l'amidon en vapeur fluente et font poursuivre l'ébullition pendant plusieurs heures. Ou bien, ils conseillent d'employer un bain de chlorure de calcium, mais il est évident que quelle que soit la température du bain employé, celle du liquide d'hydrolyse ne se trouve pas élevée parallèlement si l'on n'opère pas en vase clos. Or,

jusqu'alors, l'autoclave seul nous paraît remplir les meilleures conditions désirées.

Une autre critique que nous adresserons à cette méthode, c'est celle du conseil donné par ces auteurs, de suivre la marche de l'hydrolyse en faisant faire des prises d'essais de quelques centimètres cubes qu'on interroge par l'eau iodée.

Nous savons que lorsque l'eau iodée ne donne plus de coloration, il n'existe évidemment plus d'amidon dans la liqueur, mais cela ne signifie pas qu'il soit transformé en glucose. On sait, en effet, qu'il y a des dextrines qui ne se colorent pas par l'iode. L'absence de coloration par l'iode n'est donc pas un critère suffisant de l'hydrolyse *complète* de l'amidon.

VILLIERS en fait d'ailleurs lui-même la critique.

En somme, nous voyons que notre méthode se rapproche de celle de FRESSENIUS qui opère en tubes scellés — donc, sous pression — avec cette différence toutefois que la concentration en acide de la liqueur hydrolysante est beaucoup plus considérable : 1 cm³, 5 d'HCl pour 10 cm³ d'eau. Or, nous savons que la trop forte concentration en acide des solutions hydrolysantes agit sur la cellulose tout comme le chauffage trop prolongé, et vient troubler les résultats.

D'une manière générale, on ne semble pas attacher d'importance à la défécation ni au procédé adopté pour le dosage du glucose formé. Les uns analysent leur liqueur sans la déféquer, d'autres défèquent au sous-acétate de plomb, d'autres au Courtonne, quelques-uns au mercure ; de même la polarimétrie et la réduction sont alternativement conseillées, mais nous n'avons pas trouvé d'étude comparative des résultats fournis par l'une et l'autre méthode sur une même liqueur.

Or, ce sont justement les différences observées dans les

résultats que nous ont donnés ces méthodes qui nous ont conduit au travail que nous présentons aujourd'hui.

Nous voulons, une fois encore, mentionner quelques chiffres qui établissent, pour cette nouvelle série d'expériences, la légitimité du choix de la méthode appliquée.

Etudions d'abord les résultats obtenus sur des farines.

TABLEAU XV.

Échantillons					Courtonne		Sulfate de Mercure	
					Polarimètre	Réduction	Polarimètre	Réduction
Farine I	(1)	..	..	..	89.48	91.10	88.69	90.21
Farine II	(1)	..	..	..	90.07	92.67	90.61	92.67
Farine III	(1)	..	..	..	86.41	92.26	85.78	89.17
Moyenne des résultats (1)					88.65	92.01	88.36	90.68

Ces 3 échantillons ont une provenance tout à fait différente les uns des autres et nous voyons que les résultats obtenus sont cependant assez voisins.

D'autre part, nous voyons que les résultats polarimétriques sont inférieurs à ceux obtenus par la réduction et que, d'autre part, la différence entre eux est, en somme, peu considérable.

Ce fait paraît pouvoir s'expliquer facilement par la présence reconnue de lévulosanes dans le blé, le lévulose produit par l'hydrolyse devant diminuer le pouvoir dextrogyre et augmenter le pouvoir réducteur.

— L'étude de ces chiffres nous amène aux conclusions suivantes relativement au choix du défécant et de la méthode de dosage.

(1) Ces résultats sont exprimés en glucose rapporté à 100 gr. de farine desséchée.

1^o *Choix du défécant.* — Les mêmes constatations s'imposent que lors des séries d'études précédemment abordées.

1^o En ce qui concerne le polarimètre, les écarts sont pratiquement nuls après défécation au Courtonne et défécation au sulfate mercurique. Cependant, d'une manière générale, ce dernier réactif abaisse légèrement le pouvoir rotatoire des liqueurs examinées.

2^o En ce qui concerne la réduction, le sulfate de mercure donne des résultats systématiquement plus faibles que le Courtonne.

Malgré les résultats plus élevés du Courtonne, la préférence sera, une fois encore, donnée au sulfate mercurique, parce que ce réactif abaisse le chiffre de la réduction d'une façon plus sensible que celui du polarimètre, en sorte que les résultats optique et chimique tendent à coïncider. En effet, la différence entre les moyennes des chiffres obtenus au polarimètre et celles des chiffres obtenus par réduction après défécation au Courtonne, est de $+ 3.36$ à l'avantage de la réduction, alors qu'après défécation au sulfate mercurique, cette différence s'abaisse à $+ 2.32$.

2^o *Choix de la Méthode.* — Ainsi donc, lorsqu'il s'agit d'analyser des farines, on est tenté de considérer la polarimétrie comme plus fidèle que la réduction, puisque, quel que soit le procédé de défécation employé, la méthode optique donne des résultats très sensiblement voisins.

Cependant, cette opinion ne peut se défendre si l'on tient compte des résultats obtenus au chapitre précédent, résultats qui nous ont montré la fidélité de la méthode par réduction après défécation au mercure.

C'est donc que, comme il est facile de le prévoir, la farine ne se comporte pas comme un mélange synthésique d'amidon pur et de gluten pur.

En résumé, nous donnerons finalement la préférence à la méthode *par réduction après défécation au mercure*.

Voyons maintenant les résultats obtenus sur le pain.

TABLEAU XVI.

Échantillons			Courtonne		Sulfate de Mercure	
			Polarimètre	Réduction	Polarimètre	Réduction
N° I.	{	Croûte	76.41	86.79	83.65	85.85
	{	Mie.	78.20	80.46	82.36	80.86
N° II.	{	Croûte	70.68	80.58	81.68	86.32
	{	Mie.	78.23	79.77	79.53	81.78

L'action des différents défécants sur les liqueurs d'hydrolyse du pain est comparable à celle étudiée précédemment dans les cas des farines ; les phénomènes se développent toujours dans le même sens.

Si nous comparons respectivement les chiffres fournis par la croûte et par la mie des échantillons n° I et n° II, nous voyons que c'est dans le cas d'un dosage par réduction après défécation au sulfate mercurique que les résultats coïncident le mieux (85.85 et 86.32 pour la croûte, et 81.86 et 81.78 pour la mie).

Le fait le plus remarquable, c'est l'infidélité de la méthode polarimétrique ; les résultats obtenus deviennent même complètement aberrants en ce qui concerne la croûte après défécation au Courtonne.

Ainsi donc se justifie qu'il était nécessaire d'établir une méthode d'investigation très précise, tant pour la technique de l'analyse elle-même que pour le choix des procédés de dosages qu'il importe d'appliquer.

La conclusion qui s'impose encore plus nettement que pour la farine, c'est qu'il faut donner la préférence au chiffre obtenu par réduction après défécation au sulfate mercurique.

B. DE L'AZOTE.

Le but principal poursuivi dans ce travail étant la mise au point d'une méthode d'analyse des pains dits « de régime », nous ne pourrions songer, pour y apprécier le gluten, qu'à calculer celui-ci à partir de l'azote total.

Ce calcul suppose résolu un double problème :

A) Quelle part de l'azote total est attribuable au gluten dans l'azote total ?

B) Quelle est la teneur en azote du gluten ?

1° *Quelle part de l'azote est attribuable au gluten ?* Cette question a déjà été abordée par Fleurent qui, analysant, à ce point de vue, 17 blés de grande culture, n'a trouvé aucune relation rigoureuse entre l'azote total et le poids du gluten extrait par une méthode dont il avait précisé avec soin les conditions, le rapport $\frac{\text{gluten}}{\text{matières azotées}}$ variant de 0.52 à 0.79.

Si cependant, au lieu de considérer le gluten, on considère l'azote insoluble (différence entre l'azote total et l'azote soluble), qui, jusqu'à un certain point, peut-être assimilé au gluten, on trouve un rapport un peu plus constant : c'est ce qui résulte des chiffres publiés pour 19 farines par Rousseau et Sirot. Sur ces 19 échantillons, on constate que dans 17, l'azote soluble représente 17 à 18 pour 100 de l'azote total, et dans les deux autres, 19,1 p. 100 et 16,8 p. 100, la moyenne étant très voisine de 17,5 p. 100 avec des écarts très faibles. On pourrait, semble-t-il, s'autoriser de ces chiffres, pour passer de l'azote total à un gluten un peu théorique.

En fait, nos recherches devant s'appliquer à des pains dits « de gluten », ce problème perd beaucoup de son importance, car la quantité de farine introduite dans ces pains est relati-

vement faible, ce qui diminue considérablement l'incertitude du calcul de transformation.

2° *Quelle est la teneur en azote du gluten ?* — En ce qui concerne le gluten obtenu *aussi pur que possible* (et non le gluten brut du dosage classique), E. Fleurent a longuement examiné le problème et a constaté que la teneur en azote du gluten était extrêmement variable, de 14.28 à 16.30, les deux constituants principaux du gluten étant eux-mêmes en proportions variables et présentant des teneurs en azote variables s'étendant de 12.38 à 16.90 pour la gluténine, et de 15.35 à 16.97 pour la gliadine. Il y a donc là un premier élément d'incertitude. Mais, de plus, comme l'ont fait remarquer Lindet et Ammann les glutens préparés dans les conditions ordinaires ne contiennent que 88 à 92 p. 100 de matières azotées, ces matières azotées étant calculées à partir de l'azote total du pâton sec à l'aide du coefficient 6.25 (c'est-à-dire en admettant une teneur de 16 p. 100 en azote). Cette teneur du gluten en matières azotées, qui n'est que de 88-92 p. 100 s'explique, disent les auteurs « par les quantités qu'il retient « d'amidon et de cellulose (amidon et cellulose que nous avons « recherchés dans les eaux provenant du malaxage prolongé « du gluten) ainsi que des matières grasses et des cendres ».

Ils citent l'analyse suivante :

	Pour 100 g. de gluten sec.
Matières azotées	91.50
Amidon	4.71
Cellulose.. .. .	1.15
Matières grasses	1.95
Matières minérales.	0.69

100.00

Il nous a semblé néanmoins dangereux, ajoutent-ils, « d'employer un coefficient plus élevé, comme on l'a con-
« seillé (1), parce que nous sommes parvenus, en malaxant
« du gluten 5, 10, 15 et 30 minutes, au delà du moment où
« ceux-ci étaient rassemblés, à obtenir des glutens riches à
« 90,7, 94,3, 95,9 et 98,5 de matières azotées, tandis que le
« poids de gluten sec passait à 8,50, 7.97, 7.74 et 7.10 pour 100
« de farine ».

Sans nier la valeur générale de cet argument, il nous a
semblé cependant que, *dans notre cas particulier*, il perdait
beaucoup de son importance, car, encore une fois, il s'agit d'ap-
précier la teneur en gluten des pains auxquels on a ajouté à
dessein de fortes quantités de gluten. Ce gluten étant obtenu
industriellement et non dans les conditions artificielles, au
point de vue lavages, où se sont placés Lindet et Ammann.

Aussi, avons-nous préféré opérer empiriquement, en ana-
lysant tout simplement 3 échantillons de gluten : A gluten
commercial sec, B gluten humide prélevé dans une glutenerie,
et enfin C gluten préparé au laboratoire même à partir d'un
échantillon de farine.

L'amidon y a été dosé en suivant la technique précédem-
ment décrite.

Voici les résultats de ces trois analyses :

pour 100 de produit sec					A	B	C
					—	—	—
Azote.	..	..	..	..	12.70	13.22	13.42
Amidon	..	..	..	..	9.63	8.73	4.86
Cendres	..	..	..	..	0.71	0.56	0.60

(1) Les auteurs font probablement allusion à Fleurent qui, d'après le
Traité des Falsifications de Villiers Colin et Fayolle, propose 6.485 (soit une
teneur moyenne de 15,56 % en azote).

En rapportant la teneur en azote au gluten dit « pur » c'est-à-dire après défalcation des cendres et de l'amidon, on trouve :

	A	B	C
Azote pour 100 de <i>gluten pur</i> . . .	14.16	14.58	14.20

On peut donc prendre comme coefficient de transformation un chiffre très voisin de 7,0 et, en pratique même, étant données les incertitudes nombreuses qui entraînent cette valeur, nous utiliserons le chiffre « rond » de 7,0.

Remarque. — L'expérience montre, qu'en appliquant à l'azote total d'une farine le coefficient 6,25 on retrouve (assez grossièrement parfois) le chiffre de gluten *brut* sec obtenu par extraction. Cette coïncidence s'explique par les considérations précédentes qui mettent en évidence une triple cause d'erreur : a) emploi d'un coefficient trop faible (5.25 au lieu de 7,0). b) présence dans la farine, à côté du gluten, d'autres substances azotées qui surchargent d'environ 17,5 % le chiffre d'azote total. c) présence dans le gluten brut pesé d'une quantité non négligeable d'amidon et de cendres (environ 9 à 10 %). Ces trois erreurs en sens divers arriveront à se compenser. En effet, si l'on tient compte des 17,5 % d'azote soluble, le facteur de transformation n'est plus 7,0, mais devient

$$\frac{100 - 17.5}{100} \times 7.0 \text{ soit } 5.78.$$

Et si on admet que le gluten contient 9% d'impuretés, le coefficient 5.78 doit être multiplié par $\frac{100}{100 - 9}$ si l'on veut lui faire exprimer le *gluten brut*.

Il devient alors 6.35, très voisin de l'ancien coefficient 6.25.

DU RÉSIDU QUI RÉSISTE A L'HYDROLYSE.

Avant d'aborder l'exposé de l'analyse des farines et des pains, il nous a paru intéressant de dire un mot du résidu insoluble qui demeure après hydrolyse. Nous avons eu la curiosité de rechercher sa proportion et de l'analyser au point de vue de sa teneur en azote. Nous avons procédé à ces déterminations sur une farine, et sur un pain, avant et après dessiccation, à l'étuve à + 105° jusqu'à poids constant, préparé avec cette farine.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

TABLEAU XVII.

	Avant dessiccation			Après dessiccation	
	Farine	Mie (1)	Croûte	Mie	Croûte
Azote total % de substance sèche	1.94	2.67	2.36	2.67	2.36
Résidu % résistant à l'hydrolyse	5	6.50	7.60	4.98	4.82
Teneur en azote % du résidu ..	8.19	»	7.97	7.23	7.43
Azote insoluble	0.409	»	0.605	0.36	0.358
Rapport $\frac{\text{Az. insoluble}}{\text{Az. total}}$	0.210	»	0.256	0.134	0.151
Humidité.	14	42.50	16.67	0	0

La lecture de ce tableau laisse voir tout d'abord une différence frappante entre les échantillons de pain suivant qu'ils ont été hydrolysés avant ou après dessiccation.

(1) Les 4 hydrolyses ont été faites simultanément dans le même autoclave, afin de subir un traitement identique et que les résultats soient rigoureusement comparables ; ainsi, les différences observées dans les résultats ne sont pas imputables à des variations dans l'obtention des liqueurs. Le dosage de l'azote du résidu de la mie ayant été manqué, il ne nous a pas été possible de le recommencer.

Mais il importe de se souvenir que pour chaque analyse les pourcentages ont été calculés d'après le poids initial de pain, en sorte que les chiffres présentés pour la farine et pour le pain avant dessiccation sont trop forts par rapport aux autres qui sont rapportés au poids de substance desséchée. Il importe donc de les rectifier en tenant compte de leur humidité et de rapporter chaque chiffre au poids de substance sèche.

De toute façon, il était utile de dresser le tableau qu'on vient de lire pour pouvoir comparer les trois premières colonnes entre elles.

Le tableau suivant sera intéressant à comparer au premier.

TABLEAU XVIII.

	Avant dessiccation			Après dessiccation	
	Farine	Mie	Croûte	Mie	Croûte
Azote total rapporté au poids sec.	1.94	2.67	2.36	2.67	2.36
Résidu résistant à l'hydrolyse..	4.30	3.73	6.33	4.98	4.82
Teneur en azote % du résidu ..	7.04	»	6.63	7.23	7.43
Azote insoluble	0.351	»	0.503	0.360	0.358
Rapport $\frac{\text{Az. insoluble}}{\text{Az. total}}$	0.180	»	0.213	0.134	0.151

Les chiffres ainsi modifiés sont susceptibles d'être comparés entre eux ; nous voyons que les chiffres obtenus sur les substances après dessiccation sont plus constants et se rapprochent davantage de ceux de la farine qui a servi à les préparer. Cette constance est particulièrement sensible en ce qui concerne

l'azote insoluble qui s'élève de 0.35 à 0.36 pour cent de l'azote total de la substance initiale (rapporté à 100 g. de matière sèche), quelle que soit la forme à laquelle on s'adresse : farine ou mie ou croûte après dessiccation.

Il semble donc que le fait de pratiquer l'hydrolyse d'une substance desséchée favorise l'attaque par l'acide étendu.

C'est pourquoi nous avons pratiqué l'hydrolyse de tous les échantillons de pain, dont les résultats vont suivre, sur la substance desséchée à l'étuve à $\pm 100^{\circ}$, pulvérisée et tamisée pour assurer un mélange exact et pour que les prises d'essai soient toutes considérées comme « échantillons moyens ».

C. — RÉSULTATS OBTENUS AVEC LA FARINE.

Résultats analytiques. — Nous avons procédé à l'analyse complète de l'échantillon de farine n° III du tableau XVII. Pour la détermination de l'amidon, nous prendrons, comme nous l'avons indiqué, le chiffre obtenu par réduction après défécation au sulfate de mercure.

Humidité 14% (rapportée à 100 g. de farine fraîche).

Les autres déterminations sont rapportées à 100 g. de farine sèche.

Azote total 1.94

Gluten correspondant à l'a-

zote total 1.94 $\times$ 7.05 = 13.58

Glucose 89.17

Amidon correspondant 89.17 $\times$ 0.9 = 80.26

Cendres 2.39

Total des substances dosées rapportées à 100 g. de farine sèche 96.23

Nous en déduisons le poids de substances sèches pour 100 — 14 = 86 g. de farine sèche.

$$\frac{96.23 \times 86}{100} = 82.80$$

Établissement de la composition centésimale :

Humidité	14
Substances dosées.	82.80
	96.80

Nous arrivons donc à déterminer la composition centésimale de la farine avec une approximation de 3.20 par défaut.

Nous remarquons en passant qu'en appliquant la théorie émise concernant les matières réductrices, nous arrivons au meilleur résultat avec le chiffre choisi : le polarimètre, dans l'un et l'autre cas, nous donnerait une composition centésimale trop faible ; le chiffre de la réduction après défécation au Courtonne nous donnerait un rendement de plus de 100%.

D. — RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES PAINS DE CONSOMMATION COURANTE.

a) Comparaison des résultats analytiques d'une farine avec ceux de pains préparés avec cette farine.

Si nous avons donné le détail d'une analyse de farine et si nous l'avons fait suivre de l'étude de sa composition centésimale, c'est qu'il nous a paru intéressant d'établir des bases solides avant d'aborder l'étude analytique des pains. Il nous a semblé, de plus, qu'il y aurait quelque intérêt à étudier des échantillons de pain fabriqués justement avec la farine que nous venons d'analyser.

Nous pourrions ainsi grouper des faits rigoureusement comparables qui nous permettraient de suivre les modifications qu'apporte la transformation de la farine en pain dans les éléments qu'on retrouve à l'analyse.

Nous ne rapprocherons que les résultats du dosage de l'amidon, qui nous intéresse plus spécialement, négligeant volontairement les autres pour ne pas surcharger notre travail.

Farine —	Echantillon N° 1		Echantillon N° II	
	Mie —	Croûte —	Mie —	Croûte —
80.26	72.77	77.26	73.60	77.68

Nous voyons que, d'une manière générale, les chiffres sont comparables deux à deux (chiffres des mies et chiffres des

croûtes). Mais l'on constate une baisse très nette de l'amidon contenu dans la croûte et dans la mie par rapport à la farine qui a servi à la préparer.

b) Examen de différents pains.

Nous allons maintenant présenter les résultats d'analyse de quelques échantillons de pains.

Pour la clarté de l'exposé, nous avons consacré deux tableaux pour chaque échantillon de pain analysé.

Le premier comporte l'ensemble des dosages effectués séparément sur la croûte et sur la mie d'un même échantillon ; ces chiffres représentent le poids de substance dosée pour 100 g. de matières sèches.

Le second tableau utilise les résultats du premier et donne la composition centésimale des pains, en tenant compte des proportions respectives de mie et de croûte contenues dans chaque échantillon, ainsi que de l'humidité particulière à la croûte et à la mie pour un même pain.

A. — PAIN DE FANTAISIE.

TABLEAU XIX.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA MIE ET DE LA CROUTE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	2.67	2.37
Gluten correspondant .. .	18.85	16.73
Sucre réducteur (en glucose) . . .	81	86
Amidon correspondant .. .	72.9	77.4
Cendres .. .	3.05	3.46
Chlorure de sodium . . .	2.15	1.90
Détermination de l'humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche .. .	42.50	16.67

TABLEAU XX.

COMPOSITION CENTÉSIMALE.

	{ Eau	17	
Mie 40% .. .	{ Matières sèches { 23 g.	Gluten	4.33
		Amidon	16.76
		Cendres	0.70
	{ Eau	10	
Croûte 60%. .. .	{ Matières sèches { 50 g.	Gluten	8.36
		Amidon	38.70
		Cendres	1.73
Total général .		97.58	

B. — GROS PAIN FENDU.

TABLEAU XXI.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA MIE ET DE LA CROUTE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	1.66	1.67
Gluten correspondant	11.71	11.79
Sucre réducteur (en glucose)	87	86
Amidon correspondant	78.3	77.4
Cendres.	3.00	2.76
Chlorure de sodium	1.92	1.65
Humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche.	40.20	26.12

TABLEAU XXII.

COMPOSITION CENTÉSIMALE.

	Eau	32.16	
Mie 80%	} Matières sèches { 47,84	Gluten	5.60
		Amidon	37.45
		Cendres	1.43
	Eau	5.22	
Croute 20%	} Matières sèches { 14,77	Gluten	1.74
		Amidon	11.43
		Cendres	0.40
	Total général	95.43	

C. — PAIN DE L'ASSISTANCE PUBLIQUE.

TABLEAU XXIII.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA CROÛTE ET DE LA MIE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	1.62	1.71
Gluten correspondant	11.43	12.07
Sucre réducteur (en glucose)	89.06	89.13
Amidon correspondant	80.16	80.21
Cendres	2.01	1.95
Chlorure de sodium	1.06	1.22
Humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche .	30.9	28.2

TABLEAU XXIV

COMPOSITION CENTÉSIMALE

Mie 54%	{	Eau Matières sèches 37 g. 31	{	Eau	16.69
				Gluten	4.26
				Amidon	29.90
				Cendres	0.75
Croûte 46%. ..	{	Eau Matières sèches 33,02	{	Eau	12.98
				Gluten	3.98
				Amidon	26.48
				Cendres	0.64
Total général					95.68

D. — PAIN DE TROUPE.

TABLEAU XXV.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA MIE ET DE LA CROUTE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	2.489	2.445
Gluten correspondant	17.57	17.26
Sucre réducteur (en glucose)	84.93	83.91
Amidon correspondant	76.44	75.52
Cendres.	1.93	1.98
Chlorure de sodium	0.785	0.77
Humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche .	44.2	22.6

TABLEAU XXVI.

COMPOSITION CENTÉSIMALE.

Mie 69%	{	Eau	30.50
		Matières sèches {	
		38 g. 50 {	
		Gluten	6.76
Croûte 31%	{	Amidon	29.43
		Cendres	0.74
		Eau	7.
		Matières sèches {	
	{	24 g. {	
		Gluten	4.14
		Amidon	18.12
	{	Cendres	0.47
		Total général	97.16

E. — PAIN ROND.

TABLEAU XXVII.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA MIE ET DE LA CROUTE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	1.73	1.77
Gluten correspondant	12.21	12.49
Sucre réducteur (en glucose)	84.41	90.93
Amidon correspondant	75.97	81.84
Cendres	3.16	2.77
Chlorure de sodium	2.22	1.76
Humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche .	45.77	22.87

TABLEAU XXVIII.

COMPOSITION CENTÉSIMALE.

Mie 60%	{	Eau	27.46
		Matières sèches {	
		Gluten	3.97
		Amidon	24.72
		Cendres	1.02
		32.54	
Croûte 40%	{	Eau	9.14
		Matières sèches {	
		Gluten	3.85
		Amidon	25.25
		Cendres	0.85
		30.86	
Total-général			96.26

F. — PAIN DE FANTAISIE. (2^e échantillon).

TABLEAU XXIX.

ANALYSE SÉPARÉE DE LA CROUTE ET DE LA MIE.

Désignation des éléments dosés	100 g. de mie sèche renferment	100 g. de croûte sèche renferment
Azote	1.75	1.77
Gluten correspondant	12.35	12.49
Sucre réducteur (en glucose)	86.07	89.43
Amidon correspondant	77.47	80.49
Cendres.	2.98	2.92
Chlorure de sodium	2.20	1.90
Humidité rapportée à 100 g. de substance fraîche .	44.38	20.50

TABLEAU XXX.

COMPOSITION CENTÉSIMALE.

Mie 50,50%.	}	Eau	22.41		
		Matières sèches 28,07	{	Gluten	3.46
			{	Amidon	21.74
				Cendres	0.83
Croûte 49,50%..	}	Eau	10.15		
		Matières sèches 39,35	{	Gluten	4.91
			{	Amidon	31.67
				Cendres	1.14
Total général					96.31

De cet ensemble de chiffres, nous ne retiendrons, pour l'instant, que celui qui représente l'analyse centésimale. Si nous les considérons tous les six, nous voyons que nous arrivons à une approximation de : 97.58 - 95.43 - 95.68 - 97.16 - 96.26 et 96.31. Ce qui nous donne, pour l'ensemble des analyses, une moyenne de 96.4.

Ainsi donc, d'une façon systématique, il échappe environ 4% de substance à l'analyse lorsqu'on cherche à déterminer la composition centésimale des pains.

Malgré cela, ces résultats nous ont paru satisfaisants, si l'on considère que le total n'est établi pour chaque échantillon qu'après dix déterminations. C'est ce qui explique les légers écarts observés entre le rendement le meilleur (97.58) et le plus faible (95.43) soit une différence de 2.15% due aux erreurs d'expérience. Lorsqu'on se propose de procéder à l'analyse de substances aussi complexes que le pain, nous ne pensons pas qu'il soit possible d'éviter des écarts de cet ordre de grandeur. Il demeure cependant que, d'une manière permanente, il reste un faible pourcentage qui, lui, n'est pas dû aux erreurs d'expériences, mais qui représente un « indosé » faible, mais non négligeable.

Cette constance relative des résultats nous semble la meilleure démonstration de la validité des procédés de dosages que nous avons préconisés.

Nous avons dit, en exposant l'analyse de la farine, que nous avons pu obtenir en même temps un pain fabriqué avec cette même farine.

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, nous allons rapprocher les chiffres trouvés à l'analyse dans l'un et l'autre cas.

	Eau	Gluten	Rapport Gl.-Amid.	Amidon	Cendres	Rendement
FARINE. . .	14	11.77	0.170	69.02	2.05	96.84
PAIN	27	12.69	0.228	55.46	2.43	97.58

Ces chiffres sont calculés pour 100 g. de farine panifiable prête à être transformée en pain, et parallèlement pour 100 g. de pain frais tel qu'il vient d'être préparé avec cette même farine.

L'humidité, naturellement, a augmenté.

Mais pour que ces chiffres puissent être comparés utilement, il importerait de les rapporter au poids sec. Mais, en somme, la seule conclusion à tirer de ces chiffres est celle-ci : nous constatons, en passant de la farine au pain, une augmentation considérable du rapport gluten/amidon. Or, comme il est impossible d'admettre un gain d'azote, c'est qu'il y a eu diminution de l'amidon. Cette diminution pourrait s'expliquer par la fermentation panaire. Le corollaire est que la richesse azotée du pain est plus grande que celle de la farine *si on les rapporte au poids sec*.

Les cendres sont naturellement plus élevées dans le pain que dans la farine, du fait de l'adjonction de chlorure de sodium.

Accessoirement, ce tableau démontre, par la constance du résultat global, la légitimité des méthodes analytiques mises en œuvre. On trouvera une autre preuve de cette légitimité en remarquant la constance du rapport gluten/amidon du tableau XXXI (p. 90).

Enfin, nous donnons, pour terminer cette première partie de notre travail, un tableau comparatif de la composition de ces pains rapportés à 100 g. de croûte et à 100 g. de mie, de façon à permettre de les comparer. M. le Professeur Grimberty, en effet, nous avait demandé d'établir s'il y avait un avantage pour les diabétiques, à consommer la croûte à l'exclusion de la mie. Il nous a paru intéressant de grouper nos résultats de telle sorte qu'ils puissent être aisément comparés.

TABLEAU XXXI.

Echantillons	Eau	Gluten	Rapport Gluten — Amidon	Amidon	Cendres	Total	Différence entre les 2 analyses mie et croûte
Pain de fantaisie . M	42.50	10.32	0.246	41.9	1.75	96.47	
A							— 1.51
Tableau XX	C 16.67	13.93	0.215	64.5	2.88	97.98	
Gros pain fendu . M	40.2	7	0.149	46.81	1.78	95.79	
B							+ 1.82
Tableau XXII	C 26.12	8.7	0.152	57.15	2	93.97	
Pain de l'Assis- tance publique . M	30.9	7.88	0.143	55	1.38	95.16	
C							— 0.19
Tableau XXIV	C 28.2	8.20	0.142	57.56	1.39	95.35	
Pain de troupe . M	44.2	9.79	0.229	42.65	1.07	97.71	
D							+ 1.80
Tableau XXVI	C 33.6	13.35	0.228	58.45	1.51	95.91	
Pain rond . . . M	45.77	6.61	0.160	41.20	1.7	95.28	
E							— 2.45
Tableau XXVIII	C 22.87	9.62	0.152	63.12	2.12	97.73	
Pain de fantaisie . M	44.38	6.85	0.159	43.04	1.64	95.91	
F							— 0.78
Tableau XXX	C 20.50	9.91	0.154	63.98	2.30	96.69	

Moyenne du total des éléments dosés dans :

Mie 96.05

Croûte 96.27

Moyenne des différences : - 0.22.

Ce tableau permet de calculer combien de croûte ou combien de mie il faut donner pour assurer une ration déterminée en hydrates de carbone.

De plus, nous avons fait figurer dans le tableau XXXI une colonne qui exprime le rapport du gluten à l'amidon.

Nous remarquons ainsi la constance du rapport gluten/amidon dans la mie et la croûte d'un même pain.

Les écarts maxima entre le rapport établi pour la mie et la croûte d'un même pain sont de 0.031 et cet écart ne se produit que dans un seul cas ; pour tous les autres, il varie entre 1 et 8 millièmes.

	Mie	Croûte	Différence
	—	—	—
A.	0.246	0.215	+ 0.031
B.	0.149	0.152	— 0.003
C.	0.143	0.142	+ 0.001
D.	0.229	0.228	— 0.001
E.	0.160	0.152	+ 0.008
F.	0.159	0.154	+ 0.005

Comme dans le tableau précédent le signe — signifie que le rapport établi pour la mie est en défaut vis-à-vis du rapport établi pour la croûte, le signe + signifie que le rapport établi pour la croûte est en défaut vis-à-vis du rapport établi pour la mie.

Cette constance du rapport gluten/amidon dans la mie et la croûte d'un même pain nous semble une nouvelle confirmation de la légitimité de nos méthodes d'analyse.

CONCLUSIONS

A. — CONCLUSIONS D'ORDRE ANALYTIQUE.

1^o Dans tous les cas où l'on se proposera de faire des dosages d'amidon en présence de protides, le procédé de choix pour assurer sa transformation en glucose sera l'hydrolyse à l'autoclave pendant 25 minutes à $\pm 120^{\circ}$, en liqueur sulfurique à 2^o.

2^o Le réactif défécant de choix sera le sulfate mercurique.

3^o En cas de discordance entre les résultats polarimétriques et ceux obtenus par réduction, ces derniers devront être considérés comme exprimant le plus fidèlement la réalité, les traces de substances azotées non éliminées par la défécation au mercure n'ayant pratiquement pas d'influence sur le pouvoir réducteur du glucose.

4^o La même conclusion s'impose en ce qui concerne l'analyse des pains et des farines, en particulier pour l'analyse des croûtes où les résultats polarimétriques sont parfois très aberrants.

5^o L'expression du gluten sera tirée au dosage de l'azote effectué sur le produit sec en multipliant le chiffre d'azote par le coefficient 7.0.

6^o Enfin, il y aura avantage à faire le dosage des cendres pour pouvoir déterminer la composition centésimale du produit analysé, ce calcul devant servir de contrôle à l'ensemble des déterminations qu'on aura faites au cours de l'analyse. Le cycle de l'analyse centésimale devra au moins fermer à 95.5, les 4.5% de manque représentant le total de l'indosé des farines ou des pains et les erreurs d'analyse par défaut.

B. — CONCLUSIONS CONCERNANT L'ANALYSE SPÉCIALE DES
PAINS.

Nous avons vu que, pratiquement, la composition chimique de la mie est identique à celle de la croûte, en sorte que l'un et l'autre élément du pain fournit toujours la même quantité d'hydrates de carbone par rapport à la quantité de gluten concurremment apportée.

Ayant ainsi fourni des données aussi exactes que possible sur la composition de la croûte et de la mie, nous ne pouvons, sans sortir de notre domaine, en tirer des conclusions au point de vue des régimes — conclusions qui relèvent du physiologiste et du diététiste — puisque nous savons que les données chimiques ne sont pas seules à intervenir dans l'établissement de telles conclusions.

Toutefois, pour résumer les faits principaux nous ferons remarquer que :

100 g. de mie fraîche renferment en moyenne 40 g. d'amidon tandis que 100 g. de croûte fraîche en renferment 60, d'où intérêt pour les malades à qui on diminue la ration en hydrates de carbone, de manger de la mie au lieu de la croûte, laquelle mie, d'ailleurs, par son volume, satisfait rapidement l'appétit.

QUATRIÈME PARTIE

Etude analytique des Pains de régime pour diabétiques

Les produits commerciaux vendus comme pains de régime spécifiques pour les diabétiques sont de deux sortes :

1^o pains à base de substances grasses d'origine végétale (amandes ou soja).

2^o pains plus anciennement connus sous le nom de « pains de gluten » dans lesquels on fait entrer une proportion de gluten considérable comparativement à la quantité habituelle contenue dans les pains de consommation courante. Ce sont des pains hyperazotés dans lesquels on réduit les substances hydrocarbonées au strict minimum pour assurer leur panification.

CHAPITRE I.

Examen des Pains à base de substances grasses 1)

Description. — On fabrique dans le commerce 2 sortes de pains à base de matières grasses :

1^o les pains proprement dits qui doivent être consommés frais ou dans les 3 ou 4 jours qui suivent leur fabrication.

2^o des sortes de galettes sèches, de composition semblable aux précédents, mais moins chargés en humidité pour assurer une longue conservation.

Les pains d'amandes proprement dits désignés par certaines maisons sous le nom de « Pavés Poste » parce qu'ils sont chaque jour adressés par la poste aux malades qui les consomment, présentent l'aspect d'une brique dorée. La section montre une mie légèrement jaunâtre et la couche superficielle correspondant à la croûte des pains ordinaires est réduite à l'état d'une mince pellicule. Leur odeur rappelle celle des amandes qui ont servi à les préparer.

Leur saveur est fraîche et agréable ; ils sont croustillants et, au point de vue mécanique, ils se comportent comme le pain ordinaire au cours de la mastication.

Les galettes sont préparées de formes différentes, soit carrées affectant la forme de très gros « petits-beurres », soit allongées en forme de grosse règle.

(1) Nous remercions spécialement la Maison FOUGERON, les Établissements HEUDEBERT et la Maison PELLERIN, qui ont mis aimablement à notre disposition les échantillons nécessaires à notre étude.

EXPOSÉ GÉNÉRAL DE LA MÉTHODE D'ANALYSE.

L'étude préliminaire de ce genre de produit nous a conduit à préférer une méthode spéciale, que nous allons exposer brièvement, pour procéder à l'analyse de ces pains.

Tout d'abord, leur humidité doit être déterminée dans le vide sulfurique pendant 2 à 3 jours.

Nous avons vu, lors de l'analyse de la croûte des pains courants, que la différence était pratiquement nulle entre l'humidité déterminée dans le vide sulfurique et celle déterminée à l'étuve à $+ 100^{\circ} + 105^{\circ}$.

Nous avons proscrit le séjour à l'étuve pour ces pains à cause de l'action de la chaleur sur les matières grasses qui pourraient être altérées. D'autre part, il y a lieu de remarquer que dans le dosage de l'humidité dans le vide il se dépose au fond du verre de montre qui contient la prise d'essai, une certaine quantité de matières grasses sous forme de gouttelettes.

Il importe donc, si l'on veut pratiquer le dosage des substances grasses sur le même échantillon qui a servi à déterminer l'humidité, de bien rincer à l'éther le verre de montre dont on s'est servi au cours de ce premier essai.

Mais le procédé de choix est le suivant :

Faire toutes les déterminations sur un tel échantillon après l'avoir préalablement dégraissé. Il y a toute une série d'avantages, que nous signalerons au fur et à mesure de la description des dosages, à se débarrasser dès le début des graisses contenues dans ces substances.

Ainsi donc, l'échantillon brut, tel qu'il est livré au commerce et à la consommation des malades, sert à prélever un « échantillon moyen ». Ces pains, en effet, ne contiennent pratiquement ni croûte ni mie, mais comme nous l'avons exposé au cours de leur description, leur section laisse voir une très

faible couche à la partie superficielle qui est rôtie et dorée. On prélève donc un échantillon dont la partie interne de ce pain et la partie externe prélevée concurremment, soit grosso modo dans la même proportion que dans le pain entier.

Il faut éviter de faire ce prélèvement avec les doigts pour ne pas risquer de modifier l'humidité — qui serait augmentée — et la teneur en matières grasses qui serait diminuée par suite des particules graisseuses qui resteraient adhérentes aux doigts au cours de ces manipulations.

On opère donc en se servant de ciseaux et de pinces.

TECHNIQUE GÉNÉRALE DE L'ANALYSE.

Dosage des matières grasses. — On prélève un échantillon d'une dizaine de grammes environ avec les précautions indiquées. On l'enferme dans un morceau de papier à filtrer préalablement lavé à l'éther ; on évite ainsi de perdre des particules de pain qui resteraient adhérentes aux cotons qui garnissent l'appareil à épuisement de Soxhlet, dans lequel on introduit le nouet ainsi préparé.

On fait passer l'éther une dizaine de fois sur le produit à épuiser, après quoi on considère toute la matière grasse comme entraînée ; on peut du reste le vérifier en recueillant quelques gouttes d'éther à la fin du dernier épuisement. L'éther, après évaporation, ne laisse pas subsister de tache graisseuse sur le papier.

On procède alors à l'évaporation de l'éther et à la pesée du produit comme d'ordinaire, après dessiccation à l'étuve.

D'autre part, on recueille soigneusement dans un cristalliseur taré, le résidu de l'épuisement à l'éther et on le laisse sécher une vingtaine de minutes pour assurer l'évaporation de l'éther qu'il a pu retenir. On le pèse ensuite et, par différence, on devra retrouver, à titre de contrôle, sensiblement le poids de matières grasses que le dosage précédent aura fourni.

Le résidu ainsi recueilli servira aux autres déterminations analytiques qu'on se propose de faire sur l'échantillon considéré.

Humidité. — Le résidu de l'épuisement à l'éther sera — exactement pesé et soumis pendant 3 ou 4 heures — jusqu'à poids constant, à la dessiccation à l'étuve à $+ 100^{\circ} + 105^{\circ}$.

Il faudra naturellement rapporter, par le calcul, l'humidité ainsi que toutes les autres déterminations qui vont suivre au pain brut, en tenant compte de la teneur en matières grasses.

On pourra rapprocher l'humidité ainsi déterminée de celle obtenue dans le vide sulfurique sur le pain non dégraissé : on constatera que les 2 chiffres coïncident sensiblement.

Azote total. — Le pain ainsi desséché à l'étuve servira au dosage de l'azote total. On prélèvera rapidement 30 à 40 milligrammes de produit qu'on analysera comme nous l'avons décrit au chapitre II (1^{re} partie) de ce mémoire.

Nous percevons ici un premier avantage d'opérer sur le pain dégraissé ; l'attaque par l'acide sulfurique se produit beaucoup plus aisément qu'en présence de matières grasses ; ces dernières, en effet, retardent considérablement le terme de la destruction.

Lorsqu'on détermine l'azote sur le pain non dégraissé, on surcharge inutilement la prise d'essai de matières non azotées qu'il faut cependant détruire.

Cendres. — La moitié du pain qui aura servi à la détermination de l'humidité — et sur lequel on vient de prélever le poids de substance nécessaire au dosage de l'azote — sera pesé exactement et calciné au four à moufle ; les cendres seront reprises par l'eau et calcinées à nouveau jusqu'à ce qu'elles soient parfaitement blanches. Peser.

En déterminant les cendres sur le pain dégraissé on évite le boursoufflement de la masse et l'apparition de gouttelettes

graisseuses qui grésillent. On évite aussi que la masse s'enflamme ; on élimine ainsi deux risques de perte de substance au cours de ce dosage.

Chlorures. — Les cendres seront reprises par l'eau (environ 50 cm³) additionnée de 5 cm³ d'acide azotique pur. On lavera soigneusement la capsule à calcination contenant les cendres et on les entraînera dans un vase à précipiter. Cette liqueur servira au dosage des chlorures par la méthode de Charpentier et Vohlard.

Dosage des hydrates de carbone. — Enfin, l'autre moitié du pain dégraissé et desséché sera pesée exactement, introduit dans une fiole en verre Pyrex ou de Bohême ; on ajoutera 95 cm³ de solution sulfurique à 2% en poids et on procédera à l'hydrolyse comme il a été indiqué pour les farines et pour les pains de consommation courante.

Pour ce dosage on notera l'avantage d'opérer sur un échantillon dégraissé.

Si l'on hydrolyse le pain brut, l'huile surnage la liqueur obtenue ; le filtre se colmate, l'opération est plus longue et il passe une certaine quantité de substances grasses qui augmenteront inutilement la masse des produits à éliminer par la défécation.

On dosera le glucose formé par la méthode par réduction et on exprimera les résultats en amidon.

DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION CENTÉSIMALE.

Enfin, on fera la somme de tous les éléments ainsi dosés et on obtiendra ainsi un chiffre qui exprimera la composition centésimale des produits analysés. La plus ou moins grande exactitude avec laquelle on fermera le cycle de l'analyse sera une preuve de l'excellence des méthodes et du degré de perfection de l'application des techniques proposées.

EXPOSÉ de l'analyse des Pains de Régime à base de substances grasses.

Les pains de régime de cette catégorie se subdivisent eux-mêmes en deux catégories :

- a) les pains à base d'amande ;
- b) les pains à base de Soja.

EXAMEN DU PAIN D'AMANDE A.

Humidité (vide sulfurique)	31.33%
Azote total	4.34
Matières protéiques correspondantes calculées en gluten.. .. .	30.38
Dosage des substances réductrices exprimées en glucose anhydre :	

Défécation au Courtonne :

Polarimètre	32.54
Réduction.	46.24

Défécation au sulfate mercurique :

Polarimètre	41.31
Réduction.	43.29

Amidon correspondant	38.96
Matières grasses.	22.
Cendres.	3.88
Chlorure de sodium	0.81

Total des substances dosées rapportées à 100 gr.	
de matières sèches	95.22

Poids de matières correspondant à (100 — 31.33)
de produit sec, soit 68,67

$$\frac{95.22 \times 68.67}{100} = 65.38$$

Total de l'analyse centésimale	{	Humidité	31.33
	{	Produits dosés..	65.38
			96.71

Remarques. — Nous insisterons à nouveau en ce qui concerne cette analyse, prise pour tête de file d'une nouvelle série de produits différents de ceux dont nous avons abordé l'étude jusqu'à présent, sur la légitimité du choix que nous faisons de la défécation au sulfate mercurique et du dosage des produits d'hydrolyse par réduction.

Nous constatons que, tout comme pour les pains de consommation courante, la défécation au Courtonne se montre imparfaite et qu'elle est à rejeter puisque, après son emploi, nous obtenons une liqueur nous donnant un écart considérable entre la polarimétrie et la réduction.

Ce réactif, nous le constatons encore une fois, laisse inattaquée une grande partie des produits azotés qui possèdent un pouvoir lévogyre.

Les chiffres de la réduction et du polérimètre tendent à se rapprocher lorsqu'on a procédé parallèlement à ces deux séries d'analyse sur une liqueur traitée par le sulfate mercurique.

Les mêmes arguments qui ont milité en faveur de la préférence donnée au chiffre obtenu par la méthode par réduction sur celui obtenu par la polarimétrie, lorsque nous avons étudié les farines et les pains de consommation courante, pèsent encore de toute leur force dans ce nouveau cas : rappelons brièvement les deux plus importants :

l'erreur relative et moins grande — d'où précision meilleure — lorsqu'on fait une lecture de burette que lorsqu'on fait une lecture polarimétrique, pour les concentrations avec lesquelles nous travaillons.

le sulfate mercurique laisse subsister dans la liqueur, après défécation, des traces de produits qui gardent un certain pouvoir lévogyre, ce qui neutralise en partie le pouvoir dextrogyre de la solution analysée ; c'est ce qui explique que le chiffre de

la polarimétrie soit inférieur à celui de la réduction. Nous avons vu, en effet, précédemment, au cours de l'analyse du gluten, que ces mêmes produit sazotés, qui rendaient impossible tout examen polarimétrique, n'avaient pas d'action gênante au cours du dosage par réduction.

Ainsi donc, le chiffre de 38.96 par lequel nous exprimons la teneur de cet échantillon en hydrate de carbone est calculé à partir du chiffre de glucose fourni par la réduction après défécation au sulfate de mercure.

$$32.29 \times 0.9 = 38.961.$$

EXAMEN DES GALETES AUX AMANDES. B

Humidité	6.40
Azote total.	3.74
Gluten correspondant	26.18
Substances réductrices dosées après défécation au sulfate de mercure :	
Polarimètre	47.46
Réduction.	51.79
Amidon correspondant	46.62
Matières grasses.	23.78
Cendres.	2.96
Chlorure de sodium	0.45
Total des substances dosées rapportées à 100 gr. de matières sèches	99.54
Poids de matières correspondant à (100 — 6.40) de produit sec, soit 93.60	
$\frac{99.54 \times 93.60}{100} = 93.16$	
Total de l'analyse centésimale	{ Humidité 6.40 Produits dosés.. 93.16
	99.56

EXAMEN DES BAGUETTES A BASE D'AMANDE. C.

C'est une nouvelle présentation du même produit.

Pour éviter de trop longs développements, nous exprimons ici tous les résultats rapportés à 100 g. de produit frais.

Eau	3.10
Gluten	28.34
Amidon. . . .	45.08
Graisses. . . .	21.37
Cendres. . . .	2.75
	100.34

EXAMEN DU PAIN FRAIS AUX AMANDES. D.

Eau	24.05
Gluten	31.97
Amidon. . . .	25.75
Graisses. . . .	19.10
Cendres. . . .	1.67
	101.54

ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES ÉCHANTILLONS DE PAINS D'AMANDE

A. *Pain A.* — Le pain examiné est constitué par une pâte de farine de blé à laquelle il a été incorporé de la farine d'amandes. Nous avons, en effet, constaté dans cette pâte les caractères de la graine d'amande :

Les cellules scléreuses à parois épaissies, ponctuées, en forme de bonnet, caractéristiques de la partie externe du tégument de la graine.

Les cellules à contenu granuleux de l'assise protéique.

Les grains d'aleurone renfermant souvent des sortes de petites enclaves et remplissant les cellules des cotylédons.

Enfin, outre ces éléments de la graine, nous avons pu constater la présence de petits fragments de noyaux du péricarpe formés de cellules scléreuses jaunes à parois canaliculées et ponctuées, caractéristique de la coque d'amande.

B. *Pain D.* — Nous avons observé la présence d'amandes dans une pâte de farine de froment.

Etat du pain de Soja. E. — Nous avons procédé aux mêmes déterminations sur le pain de Soja que sur les échantillons de pains d'amandes.

Eau	36
Gluten	30.36
Amidon. . . .	28.98
Graisses. . . .	2.14
Cendres. . . .	2.26
	99.44

Examen microscopique. — Ce pain ne renferme que de la farine de Soja caractérisée par des fragments de tégument de cellules en sablier, très grandes et ses graines d'amidon à hile longitudinale.

Nous avons constaté la présence d'un peu de farine de blé, vraisemblablement ajoutée dans le but d'aider la panification de la farine de Soja.

Recherche de l'amande. — Pour rechercher la présence de l'amande nous avons pris une partie de pain sec réduit en poudre et traité par l'eau de Javel pour détruire les amidons. Le dépôt, après lavages par décauration, ne montre que des fragments de téguments de soja ; pas de fragments de tégument d'amande.

Calcul des proportions de farine de froment ajoutées aux farines d'amandes ou de soja pour la préparation des pains de régime.

C'est à M. le docteur Maheu que nous devons les suggestions ingénieuses que nous allons exposer.

En général, on admet que le pain d'amandes répond à la composition suivante :

Hydrate de carbone .	1%
Matières azotées. . .	24%
Graisses.	58%

On peut donc calculer la proportion de farine d'amandes qui existe dans ces pains de régime, en tenant compte que la farine de blé ne contient pour ainsi dire pas de graisse ; toute celle-ci correspondra donc aux amandes.

Prenons comme exemple le pain D aux amandes.

Il contient 19.10 de graisses.

Une simple règle de trois nous donnera la proportion de farine d'amandes qui entre dans sa composition :

$$\frac{100 \times 19.10}{58} = 32.92$$

A titre de vérification, nous calculerons le poids de matières azotées apportées par ces 32.92 de farines d'amandes

$$\frac{24 \times 32.92}{100} = 7.89$$

Comme l'analyse totale nous a montré que ce pain renferme 28.34 de gluten, et que, d'autre part, l'examen des farines et des pains de consommation courante nous a permis de constater qu'ils renfermaient en moyenne 10 % de gluten, nous sommes fondés à conclure que ce pain a été additionné de gluten.

Pour cela, il faut se souvenir de la teneur moyenne du pain et de la farine en amidon. Nos résultats exposés ci-dessus corroborant ceux de Balland et ceux du Laboratoire Central des Fraudes, nous permettent d'admettre une moyenne de 60 %.

Comme le pain de régime considéré renferme 25.75 % d'amidon, on peut conclure qu'il a été additionné de

$$\frac{100 \times 25.75}{60} = 42.9$$

de farine de blé.

Nous avons donc les données suivantes :

Matières azotées apportées par les amandes ..	7.9
do par la farine	4.3
	12.2

Il a donc été ajouté : $28.34 - 12.2 = 16.14$ de gluten.
D'où nous trions la composition approximative du mélange :

Amandes	33
Farine	43
Gluten (sec)	16.14
	96.14 (1)

Évidemment, ce ne sont pas là des déterminations mathématiques, mais des artifices de laboratoire qui ont une valeur pratique réelle puisqu'ils permettent de se faire une idée suffisamment précise de la composition de tels échantillons.

Nous avons cru intéressant de parler de ce point d'analyse toute pratique, parce que notre travail coïncide avec une série d'analyses que M. Maheu a eu à effectuer sur des produits analogues ; lorsqu'il a voulu rechercher des renseignements sur les déterminations à effectuer sur ces pains et des données numériques pour isoler les constituants de ces mélanges, il n'a trouvé aucune bibliographie. Comme lui-même n'en a jamais fait l'objet d'une communication, il nous a conseillé de le faire à sa place, dans le but d'être utile aux chercheurs. Nous l'en remercions respectueusement.

(1) Le cycle de l'analyse centésimale ne ferme, à première vue, qu'avec une approximation très insuffisante, mais il faut tenir compte que le gluten est exprimé en *gluten sec*, or, c'est évidemment du gluten humide qui a été ajouté, et nous avons vu, lors de l'exposé d'analyse de divers échantillons de gluten, qu'ils renferment une quantité d'eau appréciable qui serait suffisante pour combler le déficit constaté ici.

TABLEAU SYNOPTIQUE DE LA COMPOSITION DES PAINS
à base d'amande et de soja.

	Humidité	Protéines (en gluten)	Matières grasses	Hydrates de carbone	Cendres	Total
Pavé amandes A ..	31.33	20.83	15.10	26.56	2.66	96.48
Galettes amandes B.	6.40	24.46	22.25	43.63	2.77	99.51
Baguettes Amandes C	3.10	28.31	21.37	45.08	2.75	100.61
Pain frais aux amandes D	24.98	31.97	19.10	25.75	1.67	102.54
Pain de soja E. ..	36.	30.36	2.14	28.98	2.26	99.74

Nous avons tenu à rassembler ces résultats parce que le seul document se rapprochant de ce travail est un article du Professeur Henri Labbé, dans lequel nous avons trouvé des résultats d'analyse. Mais aucune indication n'y est donnée concernant les méthodes employées pour y parvenir : ce n'était d'ailleurs pas le but recherché et l'auteur ne faisait qu'utiliser pour une fin diététique des résultats qui nous paraissent un peu éloignés de la réalité.

Or, si nous comparons ces résultats à ceux que nous avons obtenus, nous voyons que l'analyse centésimale ferme le cycle avec une précision insuffisante.

Biscuits secs aux amandes B	96.10
Pain frais aux amandes D	93.85
Pain frais au soja E	110.17

Nous voyons donc que ces résultats oscillent entre 93.85 et 110.17, alors que les nôtres varient seulement entre 96.69 et 102.87.

CHAPITRE II

Les Pains au gluten.

Rien de particulier n'est à signaler en ce qui concerne l'analyse de ces produits pour laquelle nous avons fait qu'appliquer strictement les méthodes analytiques longuement exposées dans ce travail.

Toutefois, il est à noter que, procédant ici à des dosages de glucose provenant de l'hydrolyse de l'amidon en présence d'un excès de gluten, nous avons eu le souci de vérifier chaque fois nos résultats par des dosages faits en double sur des prises d'essai différentes.

Nous en donnerons trois exemples seulement à titre d'indication :

1° Pour la brique au gluten A, nous avons, par des dilutions appropriées, dosé les substances réductrices sur une prise d'essai correspondant à 0 g. 109 de substance brute.

Nous avons trouvé 37 g. 06 de glucose correspondant à 33.35 d'amidon.

Pour une prise d'essai double, c'est-à-dire correspondant à 0 g. 218, nous avons trouvé 37 g. 47 de glucose correspondant à 33.73 d'amidon.

Ce qui permet d'établir le degré d'approximation qu'on peut prétendre atteindre avec une telle méthode, soit 0.38% près.

2° Un second exemple sera fourni par le pain F. Sur une prise d'essai variant du simple au double, nous obtenons 27.48 et 53.27.

Ce qui fait $(27.48 \times 2) = 54.96$ et 53.27, soit une différence de 1.69, différence évidemment sensible, mais qui diminue lorsqu'on a fait la transformation en amidon.

3^o Enfin, dernier exemple avec le pain G, type par excellence du dosage difficile, puisqu'il s'agit de retrouver 9.72 d'amidon en présence de 86.30 de protéines.

D'une part, 10 cm³ de liqueur d'hydrolyse correspondant à 0 g. 3175 de pain donnent 34 mg. 33 de glucose correspondant à 10.81 % de glucose, soit 9.72 d'amidon.

D'autre part, 4 cm³ de liqueur d'hydrolyse correspondant à 0 g. 127 de pain donnent 13 mg. 91 de glucose, correspondant à 10.95 % de glucose, soit 9.85 d'amidon.

Une prise d'essai variant de 2 à 5 permet d'obtenir le même résultat à 0.13 % près.

C'est, nous le pensons, la meilleure preuve de l'excellence de la méthode de dosage adoptée, et la preuve que nos hésitations dans le choix du procédé de défécation nous ont cependant conduit à préférer le meilleur.

Nous allons, pour borner cet exposé, nous contenter de publier les résultats obtenus, en indiquant, dans une colonne supplémentaire, le total des analyses centésimales que nous avons trouvées pour les produits correspondants, dans l'article des *Annales d'Hygiène*.

	Humidité	Protéines (en gluten)	Hydrates de carbone	Cendres	Total	Annales Hygiène (1)
Briques au gluten A.	9.28	60.31	30.59	0.37	100.55	92.07
Flûtes au gluten B .	3.05	64.89	32.81	0.77	101.52	»
Galettes au gluten C	8.64	51.69	38.11	0.48	98.92	»
Pain de gluten D ..	9.53	78.76	7.79	3.89	100.97	93.59
Pain de gluten E ..	9.20	57.20	34.41	1.11	101.92	96.83
Pain de gluten F ..	9.75	32.53	50.09	5.02	97.39	95.71
Pain de gluten G ..	11.03	76.02	9.72	0.85	97.62	»
Pain de gluten H ..	25.45	22.52	49.45	1.42	98.84	»

(1) Article du Pr H. Labbé.

D'une manière générale, nous devons indiquer que nos résultats partiels sont assez voisins de ceux publiés dans l'article en question, mais cependant toujours légèrement supérieurs.

Il aurait été intéressant de connaître les méthodes analytiques employées par l'auteur de ce tableau afin de pouvoir le comparer aux nôtres et pouvoir ainsi retrouver l'origine de ces petits écarts.

L'étude particulière de chaque élément dosé ne nous apprend rien, car tantôt nos résultats d'azote sont plus élevés et tantôt ce sont nos résultats d'amidon.

En terminant, nous devons reconnaître que notre analyse centésimale a tendance à fermer le cycle au-dessus de 100, ce qui impliquerait que nos résultats sont entachés d'une légère erreur par excès, mais nous répondrons que nous les croyons cependant plus satisfaisants que les autres entachés, eux, d'une erreur par défaut oscillant de 92.07 à 96.83, soit une différence de 4.76 sur 4 expériences (moyenne 94.55), alors que les nôtres n'oscillent qu'entre 97.32 et 101.92, soit 4.60 sur 8 analyses (moyenne 98.71).

Résumé et Conclusions générales

La nécessité de déterminer la proportion de farine contenue dans les pains de régime, nous a fait aborder un problème que l'analyse laisse habituellement de côté : le dosage de l'amidon, parce que, dans l'appréciation de la valeur nutritive ou simplement marchande des farines, cette donnée ne présente aucun intérêt.

Ici, au contraire, c'est le seul élément qui nous permette de déterminer les proportions respectives de blé et de substances étrangères (amandes, soja, gluten) contenues dans ces produits complexes.

Il nous a donc fallu faire choix d'un procédé d'hydrolyse, d'un mode de défécation et d'une méthode de dosage des sucres. Mais, afin de débrouiller le problème, il nous a fallu simplifier les milieux dans lesquels nous devons travailler en préparant des liqueurs synthétiques dont la composition représentait l'image schématique des liqueurs d'hydrolyse des pains de régime ; c'est ainsi que nous avons commencé par éprouver nos méthodes sur des solutions de glucose additionnées d'une substance protéidique : une peptone du commerce.

Puis, pour nous rapprocher de la réalité, nous avons étudié le dosage du glucose dans des solutions de titre connu en présence des produits d'hydrolyse du gluten. Enfin, il ne nous restait plus qu'à faire varier le dernier terme de nos séries d'expériences : remplacer le glucose par des liqueurs d'hydrolyse d'amidon.

Tous ces points étant établis, nous avons alors pu aborder l'étude des farines avant celle des pains et comparer les résultats obtenus dans les deux cas, en recherchant les variations apportées par la cuisson dans les quantités des principes dosés et retrouvés à l'analyse.

Au point de vue analytique, les conclusions les plus intéressantes que nous avons été amené à poser, concernent la façon dont se comportent les substances étrangères au cours du dosage du glucose. Ces substances, et spécialement les protides, amènent un retard à la réduction, et entraînent, par conséquent, des erreurs par défaut, lorsqu'on procède à de tels dosages sans défécation. Nous avons été naturellement amenés à étudier le problème de la défécation et nous avons trouvé que le procédé de choix était celui qui utilise le réactif au sulfate de mercure ; toutefois, nous avons jugé utile de donner des précisions sur les conditions de concentration dans lesquelles il était le plus favorable d'opérer. Puis, en donnant comme preuves à l'appui toutes les déterminations qui conditionnent ce travail même, nous avons fait un plaidoyer très favorable de la méthode de dosage des sucres réducteurs par le procédé au sulfocyanate.

Enfin, pour compléter cette étude, nous avons dû aborder l'importante question du dosage de l'azote, que nous avons cru pouvoir préconiser pour suppléer à l'impossibilité du dosage direct du gluten dans les pains ; nous avons été ainsi amené à nous préoccuper du coefficient de transformation de l'azote en gluten, et, après discussion des résultats de nos prédécesseurs, à proposer *dans le cas qui nous préoccupe*, un coefficient un peu plus élevé (7,0) que le coefficient classique (6,25) en nous basant sur un certain nombre d'analyses de gluten.

Nous avons dit, au début de ce travail, que c'est une réflexion du Professeur Grimbert qui nous l'avait fait entre-

prendre : savoir s'il est scientifiquement admissible de proscrire la mie de pain de l'alimentation des diabétiques.

Nous avons vu, à la suite des analyses de divers échantillons de pain de consommation courante, que 100 g. de croûte fraîche apportaient 60 g. d'amidon, alors que 100 g. de mie fraîche n'en apportaient que 40. Ainsi donc, nous arrivons à poser une conclusion tout opposée à ce que l'habitude faisait admettre sans contrôle.

Toutefois, nous devons modestement nous abstenir de poser des conclusions trop catégoriques. Le chimiste doit se souvenir qu'il n'est pas seul à trancher cette question : elle relève aussi du domaine de l'hygiéniste pour les méditations de qui nous espérons avoir apporté des données de quelque intérêt.

Enfin, il nous a paru qu'il fallait compléter cet exposé par quelques analyses de produits de régime pour rassembler des chiffres que d'autres auraient la curiosité de vouloir comparer. Et n'eussions-nous fait, à l'imitation du chiffonnier de Magendie, que crocheter çà et là de quoi remplir notre hotte, nous nous consolerons de sa petitesse et de la pauvreté de sa charge, si quelqu'esprit plus profond sait y trouver matière à de nouvelles recherches.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président de la Thèse,
L. GRIMBERT.

VU :

Le Doyen de la Faculté,
M. RADAIS.

VU, ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- BOUGAULT (J.). — Nouvelle méthode de dosage des sucres alahydriques.
Journ. de Pharm. et de Chim. [7] XVI, p. 97 (1917).
- FLEURENT. — Recherches sur la constitution des matières albuminoïdes
extraites de l'organisme végétale. (*Thèse Fac. Sciences ; Paris*, 1895).
- FLEURENT. — Recherche sur la composition immédiate et élémentaire des
matières albuminoïdes extraites des graines de céréales. *Ann. de la
Sc. Agronom. franç. et étrang.* [2], 1898, I, p. 413.
- FLEURY et BOUTOT. — Etude du procédé de Lehmann modifié pour le dosage
du glucose. Adaptation aux petites quantités de sucre réducteur.
Journ. de Pharm. et de Chim. [7], XXVI, p. 209.
- FLEURY et LEVALTIER. — Recherches sur le dosage de l'azote par la méthode
de Kjeldahl et ses modifications. *Jour. de Pharm. et de Chim.* [7],
XXIX, p. 137 (1924) ; — XXX, p. 264.
- GÉRARD et BONN. — Traité d'analyse des denrées alimentaires.
- GUIART et GRIMBERT. — Précis de Diagnostic. Lamarre, 1922.
- GSCHWENDNER. — Starkeabbau durch Osmose und Hydrolyse unter erhöhter
Temperatur. *Chem. Zeit.* 30, p. 761, 1906.
- HÉRAIL. — Matière Médicale, 1927.
- HÔPITAUX MILITAIRES (FORMULAIRE DES). — Tome II, Lavauzelle, édit. 1918.
- LABBÉ (Henri). — Pains de Régime et leurs diverses formes. *Ann. d'Hygiène
Publique et Industr.* Avril 1925, n° 4.
- LAMBLING. — Précis de Biochimie. (Masson, édit., Paris, 1921).
- LINDET et AMMANN. — Influence des éléments de la farine bise sur la forma-
tion du gluten et la panification. *Bull. Soc. Chim.* [3], t. 33, p. 1.005
(1905).
- NEUBERG et SIMON. — Recherche des sucres en présence des protéines et la
prétendue condensation des hydrates de Carbone avec les Albumi-
noïdes. *Ber. d. Deutsch. Chemis. Gesell.* 60, p. 817 (1927).
- G. PATEIN et E. DUFAU. — De l'emploi du nitrate acide de mercure dans l'ana-
lyse des liquides sucrés. *Jour. de Pharm. et de Chim.* [6], XV, p. 221
(1902).

- G. PATEIN. — Elimination du mercure dans les liquides sucrés traités par le nitrate acide. *Jour. de Pharm. et de Chimie.* [6], XVII, p. 5 (1903).
- PELLERIN. — Guide pratique pour l'expert chimiste en denrées alimentaires.
- PREGE. — Micro-Analyse. Traduct. de Welter. (Presses Universitaires).
- PRINGHEIM et WINTER. — Les produits de condensation des sucres et des albuminoïdes. *Ber. d. Deutsch. Chemis. Gesell.* 60, p. 278 (1927). Cf. *Bioch. Zeit.* 177, p. 406 (1926).
- ROUSSEAU et SIROT. — Les matières azotées solubles comme facteur d'appréciation des farines. *Ann. des Fraudes et Falsific.*, 1913, p. 78.
- ROUX et MAQUENNE. — Constitution de l'amidon. *Bull. Museum, Hist. Nat.*, 1905, p. 276 ; *C. R. Ac. Sc.*, t. 142, p.p. 124 et 1059 (1906).
- SÉNICHON et FLANZY. — Recherches sur la défécation des liquides sucrés par les sels mercuriques. *Ann. des Fraudes et Falsific.*, n° 208. Avril 1926.
- VILLIERS, COLIN et FAYOLLE. — Falsifications et Altérations des substances alimentaires. Doin, 1909.
- WURTZ. — Dictionnaire de Chimie pure et appliquée. Détermination de l'azote gluténique. Dict. I, p. 1576. 1^{er} Supplément, p. 67.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	5
INTRODUCTION	7

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I. — Etude des méthodes de dosage des substances réductrices	11
Méthode de Lehmann.	12
Table pour le calcul du glucose	16
Modifications apportées à la méthode	16
Méthode de Pauchard	19
CHAPITRE II. — Du dosage de l'azote	21

DEUXIÈME PARTIE

Etude du dosage du glucose et de l'amidon dans un milieu complexe en particulier riche en matières protéiques	25
CHAPITRE I. — Des différents réactifs défécants	27
1 ^o Réactifs au Plomb	27
2 ^o Réactifs au mercure	29
CHAPITRE II. — Dosage du glucose en présence de peptone	31
A) Déviation polarimétrique avant défécation.	34
B) Déviation polarimétrique après défécation au sulfate mercurique.	35
C) Etude du pouvoir réducteur avant et après défécation au sulfate mercurique.	36

D)	Etude de l'azote avant et après défécation.	Pages 37
E)	Dosage du glucose en présence d'un grand excès de peptone	38
F)	Hydrolyse simultanée de glucose et de peptone.	39
CHAPITRE. III. — Dosage du glucose en présence du gluten hydrolysé.		41
A)	Déviati on polarimétrique avant défécation.	42
B)	Déviati on polarimétrique après défécation au sulfate mercurique.	43
C)	Etude du pouvoir réducteur avant et après défécation au sulfate mercurique.	45
D)	Etude de l'azote avant et après défécation.	47
CHAPITRE IV. — Dosage d'une liqueur d'hydrolyse d'amidon en présence de gluten hydrolysé dans les mêmes conditions.		48
	Méthode de dosage de l'amidon.	49
A)	Déviati on polarimétrique de ces mélanges avant défécation	53
B)	Déviati on polarimétrique après défécation au sulfate de mercure	55
C)	Pouvoir réducteur avant et après défécation	56
D)	Etude de l'azote avant et après défécation.	58
E)	Hydrolyse simultanée d'amidon et de gluten	59
F)	Dosage de petites quantités de sucre réducteur en présence d'un grand excès de gluten	61
G)	Dosage de petites quantités de sucre réducteur en présence d'un grand excès de gluten	62
CONCLUSIONS		63

TROISIEME PARTIE

Analyse des farines et des pains de consommation courante	Pages 65
A) de l'amidon	66
1 ^c) Choix du défécant	70
2 ^o) Choix de la méthode	70
B) de l'azote	72
Etablissement du coefficient de transformation de l'azote total en gluten pur sec	75
c) Résultats obtenus avec la farine. .. .	79
d) Résultats obtenus avec les pains de consommation courante. :	80
CONCLUSIONS	92

QUATRIEME PARTIE

Etude analytique des pains de régime pour diabétiques	95
CHAPITRE I. — Examen des pains à base de substances grasses	96
Exposé général de la méthode d'analyse	97
Analyse des pains de régime à base de substances grasses	101
CHAPITRE II. — Les pains au gluten.	109
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES	112
Index bibliographique	115

22 Décembre 1927

Recherches sur le Dosage du Glucose
en présence de protides

ERRATA

- Page 2, ligne 7 : *au lieu de* : Microbolo, *lire* : Microbiologie.
- Page 8, ligne 8 : *au lieu de* : De dosage de l'azote total, *lire* :
De l'azote total.
- Page 22, ligne 21 : *au lieu de* : phtalénie au phénol, *lire* :
phtalénie du phénol.
- Page 29, ligne 15 : *au lieu de* : amenés, *lire* : amené.
- Page 41, ligne 6 : *au lieu de* : hydrolyse, *lire* : hydrolysé.
- Page 45, ligne 4 : (après le tableau) *au lieu de* : rechercher, *lire* :
rechercher.
- Page 63, ligne 11 : *au lieu de* : totalemen, *lire* : totalement.
- Page 70, ligne 24 : *au lieu de* : défection, *lire* : défécation.
- Page 71, ligne 9 : (après le tableau), *au lieu de* : 81.86, *lire* :
80.86.
- Page 80, ligne 23 : *au lieu de* : négligeaut, *lire* : négligeant.
- Page 92, ligne 18 : *au lieu de* : au dosage, *lire* : du dosage.
- Page 98, ligne 17 : *au lieu de* : onintroduit, *lire* : on introduit.
- ligne 26 : *au lieu de* : dessiccation, *lire* : dessiccation.
- Page 103, ligne 3 : *au lieu de* : produit sazotés, *lire* : produits
azotés.
- ligne 5 : *au lieu de* : gênanteau, *lire* : gênante au.
- ligne 7 : *au lieu de* : carbonne, *lire* : carbone.
- Page 105, ligne 22 : *au lieu de* : décauration, *lire* : décantation.
- Page 106, ligne 16 : *au lieu de* : 28.34, *lire* : 31.97.

Page 107, ligne 4 : *au lieu de* : $28.34 - 12.2 = 16.14$, *lire* :
 $31.97 - 12.2 = 19.17$.

Page 107, ligne 5 : *au lieu de* : D'où nous tirons, *lire* : D'où
nous tirons.

Page 107, ligne 6 : <i>au lieu de</i> :	Amandes	33	
	farine	43	
	gluten (sec).	16.14	
			96.14 (1)
	<i>lire</i> :		
	amandes	33	
	farine	43	
	gluten (sec).	19.17	
			95.17 (1)

Page 116, ligne 4 : *au lieu de* : PREGE, *lire* : PREGL.

— ligne 12 : *au lieu de* : SÉNICHON, *lire* : SÉMICHON.

— ajouter après la ligne 13 :

TANRET. Sur la défécation des urines par
le nitrate acide de mercure

J P C (7) 9,602 (1914) cf. aussi
Bulletin génér. de thérapeutique 94, p. 207
1878().

